

SERIE A, N° 685

N° D'ORDRE :

709

T H E S E S

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

Le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

(Mention Sciences)

PAR

Serge M A Y

1re THESE. – *Cinétiques d'échanges isotopiques à l'aide des indicateurs radioactifs.*

2me THESE. – *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 7 JUIN 1955 devant la Commission d'examen.

Mme JOLIOT-CURIE *Président,*

MM WURMSER *Examineurs*

PREVOST

SERIE A, N° 685

N° D'ORDRE :

709

T H E S E S

PRESENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

Le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

(Mention Sciences.)

PAR

Serge M A Y

1^{re} THESE. – *Cinétiques d'échanges isotopiques à l'aide des indicateurs radioactifs.*

2^{me} THESE. – *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 7 JUIN 1955 devant la Commission d'examen.

Mme JOLIOT-CURIE *Président,*

MM. WURMSER *Examineurs*

PREVOST





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0014

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat DE L'UNIVERSITE (Mention Sciences)

Thèse de SCIENCES PHYSIQUES

Nom M A Y

Prénoms Serge, Emile, Henri

Date et lieu de naissance 28 Juin 1926 à VINCENNES (Seine)

SUJETS :

1re Thèse : "Cinétiques d'échanges isotopiques à l'aide des indicateurs radioactifs".

2me Thèse : (Propositions données par la Faculté)
"Les complexes protéines-hydrocarbures polycycliques".

Vu et approuvé :

A Paris, le 2 JUIN 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. P E R E S

VU

et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean S A R R A I L H

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

"Les complexes protéines-hydrocarbures polycycliques"

Vu et approuvé :

Paris, le 2 JUIN 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supér.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	LAPORTE	T Physique génér. et radio-ac
R. LEVY	T Physiologie comparée	JANET	T Mécan. analy. et Mécanique céleste.
FOCH	T Mécanique Physi. et expér.	PETIT	T Biologie maritime.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	QUENEY	T Météoro. & Dynam. atmos.
DE BROGLIE	T Théories physiques	GALLIEN	T Embryologie.
JOB	T Chimie générale	EICHHORN	T Biolog. végét. (P.C.B.) Biologie vég. (P.C.B.)
PRENANT	T Anatomie et Histol. compar.	DE CUGNAC	T Chimie physique
GARNIER	T Géométrie supérieure	Mle CAUCHOIS	T Physique du Globe
PERES	T Mécanique des fluides et applications.	THELLIER	T Electrochimie
LAUGIER	T Physiologie générale	AUDUBERT	T Génétique
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	L'HERITIER	T Radioélectricité
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	GRIVET	T Mécanique des fluides
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique Mathématiques.	PONCIN	T Mécanique appliquée.
J. BOUTCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	THIRY	T Arithm. et théor. des nombre
Mme JOLIOT- CURIE	T Physique nucléaire et Radioactivité.	DUBREIL	T Chimie organique.
PLANTEFOL	T Botanique	QUELET	T Géophysique appliquée
CABANNES	T Recherches physiques	CAGNIARD	T Chimie macromoléculaire
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	CHAMPETIER	T Géol. struct. et Géol. appl
PREVOST	T Chimie organique	CUVILLIER	T Pétrographie.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T Chimie physique.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	TRILLAT	T Chimie (M.P.C.)
WYART	T Minéralogie	WIEMANN	T Spectros. et Phys. Cél. Physique de l'atmosphère
TEISSIER	T Zoologie	JACQUINOT	Théories Physiques.
MANGENOT	T Biologie végétale	VASSY	T Géologie.
P. AUGER	T Physique quantique et relativ.	DESTOUCHES	T Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des fonctions	M. PRUVOST	T Chimie (P.C.B.)
PIVETEAU	T Géologie	AMIEL	T Minéralogie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	HOCART	T Physique (P.C.B.)
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	J.P. MATHIEU	T Biologie anim. (P.C.B.) Biologie anim. (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie générale	COUTEAUX	T Calc. diff. et intég. Biologie (P.C.B.)
FAVARD	T Mécanique générale	MAY	T Physique (P.C.B.)
COULOMB	T Physique du globe	CHOQUET	T Biologie (P.C.B.)
Mle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.)	FELDMANN	T Calcul des probabilités
CHRETIEN	T Chimie minérale	GUINIER	T Méth. Mathém. de la Phy.
P. DRACH	T Zoologie	JOST	T Physiologie végétale.
KASTLER	T Physique	FORTET	T Aviation.
EPHRUSSI	T Génétique	SCHWARTZ	T Calcul différentiel.
WURMSER	T Biologie Physico-chimie	CHOUARD	T Chimie (P.C.B.) Chimie (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	MALAVARD	Botanique (E.N.S.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	BRELOT	T Statistiques Mathématiques
LUCAS	T Physique	NORMANT	Chimie (S.P.C.N.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	BENARD	Phychophysiologie.
ARNULF	T Optique appliquée.	BUVAT	T Physiologie végétale.
Max MORAND	T Physique	DUGUE	T Optiq. théori. et appl.
SOLEILLET	T Physique	GELOSO	T Théories chimiques. Botanique.
FORTIER	T Mécanique exper. des fluides	SOULAIRAC	Physique (M.P.C.)
DANJON	T Astronomie	ULRICH	Physiologie générale.
		MARECHAL	Mathématiques générales.
		KIRRMANN	
		CHADEFAUD	
		DESTRIAU	
		Mle LE BRETON	
		SALEM	

En souvenir de

MADAME IRENE JOLIOT-CURIE

A MES PARENTS

en témoignage de profonde reconnaissance.

A MA FEMME

ETUDES CINETIQUES
D'ECHANGES ISOTOPIQUES A L'AIDE
DES INDICATEURS RADIOACTIFS

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
I - LES INDICATEURS RADIOACTIFS	3
II - HISTORIQUE	4
III - GENERALITES SUR LES ECHANGES ISOTOPIQUES	7
IV - ECHANGES EN SERIE ALIPHATIQUE	22
V - ECHANGES EN SERIE OLEFINIQUE	36
VI - ECHANGES DU TYPE $R-L + I_2$ ET $R-X + X$	37
VII - ECHANGES ISOTOPIQUES DANS LA SERIE ALICYCLIQUE ..	42
VIII - ECHANGES EN SERIE AROMATIQUE	43
Influence des substituants attractifs	53
Influence des substituants répulsifs	64
IX - DISCUSSION GENERALE	85

INTRODUCTION

La découverte de la radioactivité a permis de nombreuses études aussi bien en Physique qu'en Chimie, en Biologie et en Médecine.

En chimie notamment, la technique des "traceurs radioactifs" a contribué à l'éclaircissement de nombreuses réactions chimiques dont le mécanisme a pu être étudié d'une façon précise.

Cette technique a donné également, dans le domaine des réactions d'échanges isotopiques, des résultats intéressants et qu'aucune autre méthode ne pouvait donner. Elle a montré l'existence de réactions inconnues jusqu'alors par les chimistes.

C'est ainsi, par exemple, que si l'on chauffe de l'iodure de sodium et de l'iodure d'éthyle en solution alcoolique, pendant un certain temps, et qu'ensuite on examine la nature des produits après réaction, rien ne semble s'être passé : les substances mises en présence sont retrouvées intégralement sans aucune altération chimique. Aucune réaction ne semble s'être produite.

Mais, si le problème est examiné de plus près, par la technique des traceurs, en rendant radioactif par exemple, l'iode de l'iodure de sodium, on s'aperçoit, dans les mêmes conditions que précédemment, que l'iode de l'iodure d'éthyle est devenu radioactif.

Ceci implique donc qu'il se soit produit un transfert d'iode, de l'iodure minéral à l'iodure organique, et c'est la cinétique de réactions similaires, que nous avons étudiée dans le présent travail.

Je remercie profondément Madame Irène Joliot-Curie qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de l'Institut du Radium

en 1945, Madame et Monsieur Daudel qui ont dirigé mon travail et qui m'ont encouragé sans cesse par leurs suggestions et leurs conseils.

Je remercie également mon Directeur de Recherches, Monsieur le Professeur Lacassagne pour le soutien qu'il m'a prodigué, ainsi que Monsieur Wurmser qui m'a parrainé au C.N.R.S.

Que tout le personnel du Laboratoire Curie trouve ici le témoignage de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a donnée.

Enfin, que tous mes camarades stagiaires à l'Institut du Radium, qui m'ont secondé, reçoivent mes remerciements les plus sincères et les plus amicaux.

I - INDICATEURS RADIOACTIFS.

Depuis la mise en marche de la pile atomique du Commissariat à l'énergie atomique, à Châtillon, nous avons toujours utilisé comme indicateur radioactif, l'Iode I_{131} de période huit jours, sous forme d'iodure de sodium.

Nous admettons que l'isotope radio-actif I_{131} a exactement les mêmes propriétés que les autres isotopes non radio-actifs et que les phénomènes que nous mettons en évidence à l'aide de ce radio-élément, seront valables pour tous les atomes d'iode, radio-actifs ou non.

Il est peu probable que "l'effet isotopique" joue un grand rôle dans un atome aussi lourd que l'iode. Signalons cependant que cet effet n'est pas négligeable dans certains atomes légers comme le radio-carbone par exemple.

TECHNIQUE DE COMPTAGE -

Tous les échantillons radio-actifs que nous mesurons sont sous la même forme chimique stable. Nous avons choisi l'iodure d'argent en raison de son caractère d'insolubilité et de sa grande facilité de précipitation et de séparation du milieu réactionnel. La technique de précipitation de $I\text{Ag}$, à partir des iodures minéraux et organiques sera décrite ultérieurement. Toutes les mesures sont faites sur 10 mg. de $I^*\text{Ag}$. Cette masse est étalée sur un porteur en plexiglass en écrasant les grains d'iodure d'argent avec un agitateur de verre, et en faisant une sorte de bouillie avec quelques gouttes d'éthanol. Le porteur est ensuite séché à l'étuve, et une fois l'alcool évaporé, il reste une surface bien unie de radio-iodure d'argent. Le porteur en plexiglass est constitué par un cylindre de 5 mm. d'épaisseur et de 3 cm,5 de diamètre. Au centre, une cuvette est creusée sur 3 mm. Sa surface est de $3,14 \text{ cm}^2$.

On voit donc que l'iodure d'argent mesuré à une densité apparente de $3,2 \text{ mg/cm}^2$. Les dilutions des iodures, pouvant atteindre 5 mmol/l. , donnent des masses d'iodures d'argent voisines de 10 mg . C'est pourquoi, nous avons choisi cette masse pour toutes nos mesures. Les précipités sont mesurés au compteur de Geiger-Muller, à paroi mince de mica. L'échelle utilisée est fournie par le C.E.A.

L'épaisseur de la fenêtre du compteur ne dépasse pas 2 mg/cm^2 . Les conditions géométriques sont exactement les mêmes pour toutes les expériences. Les mesures d'activités sont faites sur plusieurs minutes et le résultat final est donné en coups par minute, compte tenu évidemment du mouvement propre du compteur.

Pour un échange donné, toutes les mesures sont faites simultanément. Il s'écoule en moyenne 30 minutes entre la mesure du premier échantillon et celle du dernier. Etant donnée la longue période de l'iode I^{131} , nous négligerons les corrections de décroissance pendant les temps de mesures.

Avant d'exposer nos recherches expérimentales personnelles, nous voudrions rappeler quelques faits généraux qui nous permettront de mieux comprendre la position des problèmes d'études que nous avons envisagés.

II - HISTORIQUE.

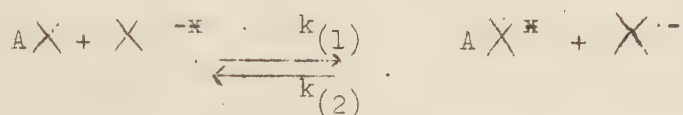
I) - RAPPEL DE LA NOTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE -

Pour limiter le domaine des problèmes que nous étudierons, nous allons définir l'échange isotopique : les échanges consistent dans des remplacements réciproques d'un atome, électriquement neutre ou chargé, radio-actif ou non, dans une entité moléculaire, par un autre atome de même nombre atomique, mais de masse différente, provenant d'une autre entité moléculaire (définition de Mr Haïssinsky) (1). On ne fera aucune

(1) J. Chim. Physique, 1950, 47, 957

différence entre les atomes d'un élément lourd inactif et les atomes de ce même élément radio-actif bien que ce dernier possède presque toujours une masse un peu différente.

L'échange ne doit pas être accompagné d'un changement chimique du système, conduisant à une décomposition ou à un transfert de matière d'une entité à l'autre. Enfin l'échange doit être de nature thermique et ne pas être perturbé par l'intervention d'atomes chauds, produits au cours des transformations radio-actives, ou sous l'action des radiations ionisantes émises par exemple, par l'indicateur. Les échanges seront désignés par la symbolique suivante :



où A est un radical organique et $\times$ un halogène quelconque. Les vitesses d'échanges doivent être à peu près égales dans les deux sens, c'est-à-dire, $k(1) \approx k(2)$. Dans nos études, nous nous intéresserons particulièrement aux échanges du type :



où R est un radical aliphatique ou oléfinique et Ar un radical aromatique. Les échanges d'iode dans les systèmes (I^{-*} , Ar I) représentent la majeure partie de notre travail.

2) - TRAVAUX QUALITATIFS -

Jusqu'en 1942, des échanges isotopiques d'iode entre I^{-*} et différents iodures organiques étaient signalés dans la littérature mais on ne possédait aucune étude cinétique très précise. En 1935, Hughes (2) et ses collaborateurs montraient que la vitesse d'échange d'iode entre l'iodure de sodium et l'iodure d'octyle secondaire, dans l'acétone, est la même que la vitesse de racémisation de l'iodure d'octyle secondaire droit. Le résultat confirmait d'une façon directe, la connexion entre la substitution aliphatique et l'inversion optique. La même année, Juliusberger (3) montrait que les échanges d'iode dans les systèmes (I^{-*} ,

2 - Hughes E.O, J. Chem. Soc. 1935, 1525

3 - Juliusberger, J. Chem. Phys. 1935, 3, 437.

iodure de méthyle) - (I^{-*} , iodure d'allyle) étaient, à température ambiante, supérieurs à 50 %, pendant une minute, dans l'éthanol.

Les autres composés étudiés dans les mêmes conditions, l'iodure d'éthyle, l'iodure de propyle, l'iodure d'isopropyle, le di-iodo-éthylène et l'iodoforme donnaient toujours des échanges inférieurs à 10 %, souvent négligeables. En 1936, Hull, Shiflett et Lind (4) montraient que l'échange d'iode dans le système ($I^{-*} Na$ [$5.10^{-4}M$], Iodure d'éthyle [$10^{-4}M$]) dans l'éthanol à 24° était de 50 % en un temps supérieur à 70 mn. En 1937, Mc KAY (5) confirmait ces résultats. Il montrait en outre, qu'il n'y avait pas d'échange entre l'iode moléculaire et l'iodure de méthyle à température ambiante, en l'absence de solvant. En présence de tétra-chlorure de carbone, de sulfure de carbone, d'éther, l'échange ne se faisait pas : Les échanges d'iode dans les systèmes ($I^{-*} Na$; iodures d'éthyle, d'isopropyle, de propyle, de butyle et d'isoamyle) à 100°, sont positifs en tubes scellés, en 15 mn.

A 100°, les échanges $I^{-*} Na$, iodobenzène, p-iodo-nitrobenzène, p-iodo-aniline, sont absolument nuls. Par contre, l'échange $I^{-*} Na$ -acide iodoacétique, dans l'eau à température ambiante est positif. Dans l'acétone, on ne trouvait pas d'échanges dans les systèmes I^{-*} et acide β -iodopropionique, acide méta-iodobenzoïque, acide para-iodobenzoïque. Cependant, l'acide β -iodo-propionique en solution alcoolique à l'ébullition montrait un échange avec $I Na$, en 1 à 2 minutes.

En 1938, Tuck (6) montrait que l'échange I^{-*} et iodure de butyle tertiaire dans SO_2 liquide était positif même à - 38°.

En 1942, les premières études cinétiques quantitatives sont signalées dans la littérature, et nous y reviendrons ultérieurement. Signalons que toutes les études antérieures à 1942, étaient réalisées avec un isotope de l'iode de période 27 mm, ce qui limitait la possibilité d'études assez longues.

4 - Hull D., Shiflett C, Lind S. J.A.C.S, 1936, 58, 1822

5 - Mc Kay, Nature 1937, 139, p.283

6 - Tuck, Trans. Far. Soc. 1938, 31, 222

Dès l'apparition des piles atomiques, le radio-iode employé fut alors l'isotope ^{131}I obtenu soit par fission, soit par bombardement du tellure en neutrons.

C'est alors qu'apparurent des études cinétiques sérieuses aussi bien aux U.S.A. qu'en U.R.S.S. et dès lors, nous avons eu une base solide pour toutes les études que nous avons entreprises. Excepté un travail canadien de Kristjanson et Winkler, aucune étude n'était cependant publiée en ce qui concerne les échanges en série aromatique.

Parallèlement aux études que nous avons entreprises, nous signalons le travail de thèse de Mr Kiefer en ce qui concerne les échanges de Brome entre l'ion Br^{-*} et différents bromures aromatiques. Lorsque nous avons commencé ce travail, on ne signalait absolument aucun échange d'iode en série aromatique. Nous verrons dans l'exposé de ce travail que de tels échanges sont réalisables à condition d'opérer à température suffisamment haute (au minimum 150°) et pendant des temps de contact longs pouvant atteindre plusieurs jours.

III - GENERALITES SUR LES ECHANGES ISOTOPIQUES.

Si nous considérons l'équation générale représentant un échange isotopique :



nous considérons comme corps réagissant l'ion I^{-*} . En effet, la présence du solvant provoque la dissociation de l'iodure minéral.

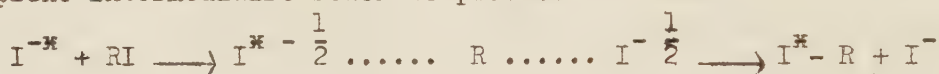
Soit a la concentration de R I et b celle de l'iodure minéral. La vitesse d'échange sera exprimée par la relation :

$$R = k \cdot a^m \cdot b^n$$

Si $m = 1$ et $n = 1$, nous dirons que l'échange isotopique est d'ordre 1 par rapport à chacun des constituants, et par conséquent d'ordre total 2. L'ordre réactionnel sera toujours la somme des exposants m et n . Connaissant R , nous pourrions déterminer expérimentalement m et n . m sera la pente de la courbe de LR/L_a à b constant et n la pente de la courbe LR/L_b à a constant.

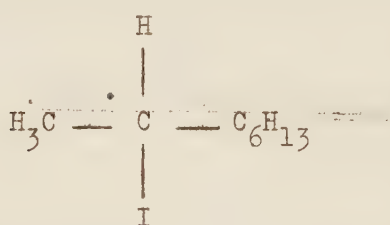
I) - LES REACTIONS D'ORDRE TOTAL 2 -

Une telle réaction s'opère généralement par la formation d'un complexe intermédiaire selon le processus suivant :



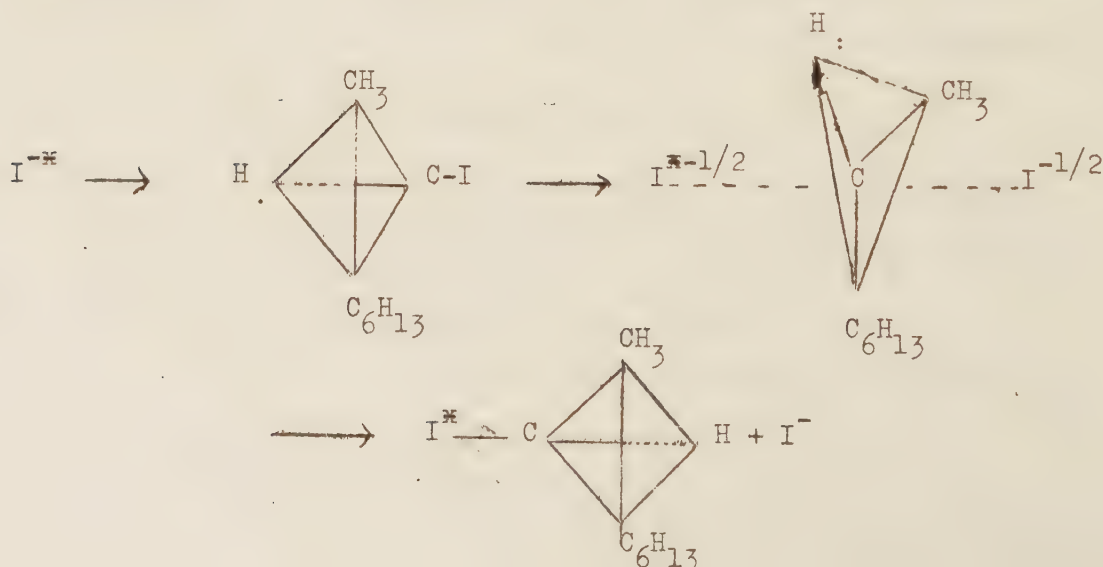
Ce processus a été démontré dans le cas particulier de l'échange d'iode dans le système (I Na, iodure d'octyle secondaire, acétone) (2).

L'iodure d'octyle secondaire possède en effet un carbone asymétrique, le carbone porteur de l'atome d'iode, puisque les 4 substituants



sont différents les uns des autres.

Nous allons schématiser la réaction d'échange en supposant par exemple que l'ion I^{-*} s'approche de l'isomère droit :

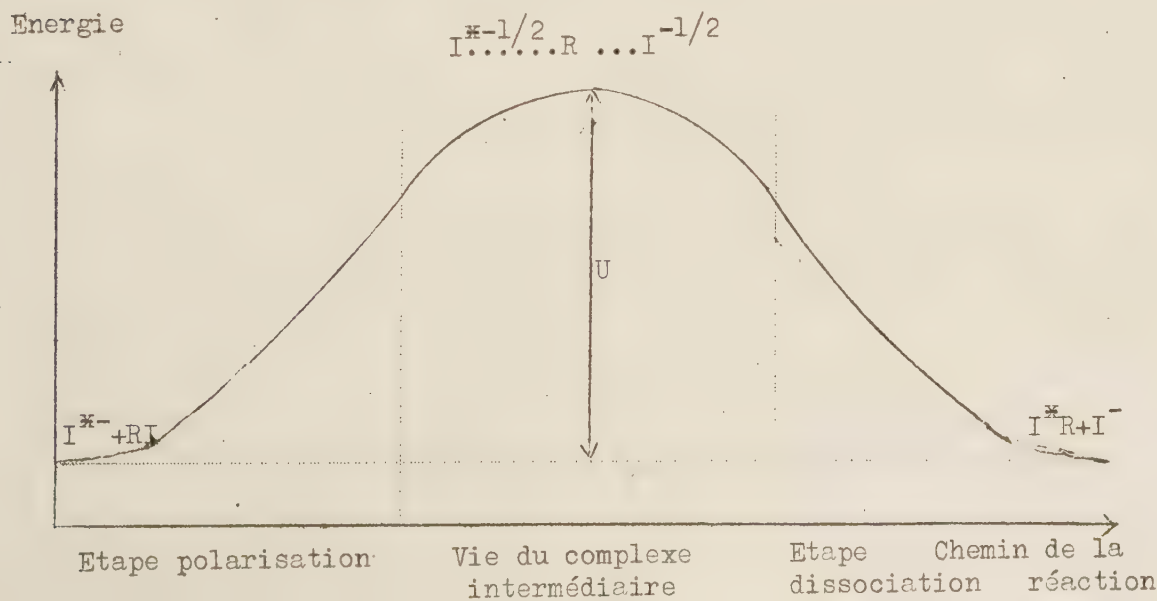


L'ion $I^{\cdot-}$ aborde l'iodure d'octyle secondaire par le plan $H - CH_3 - C_6H_{13}$, opposé à la liaison $C - I$. Sous l'action du choc, les groupements $H - CH_3 - C_6H_{13}$ sont repoussés jusqu'à ce qu'ils se trouvent dans le même plan que l'atome de carbone central : on a alors le complexe intermédiaire. Puis la liaison $C - I$ initiale s'allonge de plus en plus, l'ion I^- se lie au carbone, un transfert de charge s'effectue; enfin, la liaison initiale $C - I$ se rompt en libérant un ion I^- pendant que $I^{\cdot-}$ forme une nouvelle liaison $C - I$. Nous voyons que le trièdre qui s'est renversé autour du carbone central, a formé finalement l'iodure d'octyle secondaire gauche. On a vérifié expérimentalement que la vitesse de racémisation était égale à la vitesse d'échange, ce qui laisse supposer que chaque échange s'accompagne d'une inversion du type Walden.

La constante de vitesse k d'un tel processus est déterminée par une relation de la forme :

$$k = A e^{-E/RT} \quad (\text{équation d'Arrhénius})$$

où E représente l'énergie ou chaleur d'activation de la réaction, $e^{-E/RT}$ représente la probabilité pour qu'à la température T les molécules se choquant possèdent une énergie supérieure à l'énergie d'activation. A est le facteur expérimental déduit de la connaissance de k et E , à la température T . Nous pouvons donc dire que la vitesse de réaction d'échange dépendra d'une part de l'énergie d'activation et d'autre part du terme non exponentiel de l'équation d'Arrhénius. Si l'on représente schématiquement le chemin de la réaction d'échange en fonction de l'énergie potentielle du système :



nous voyons 3 étapes essentielles dans la réaction d'échange :

- 1) l'Etape dans laquelle I^{-*} et RI s'approchent que nous appellerons le stade polarisation.
- 2) L'étape pendant laquelle existe le complexe intermédiaire.
- 3) L'étape de dissociation du complexe intermédiaire.

Nous allons étudier maintenant les différents facteurs qui interviennent dans l'évolution de chacune de ces étapes.

Dans l'étape polarisation, nous assistons à l'approche d'un ion négatif et d'un carbone substitué. Au début de la réaction, cette approche sera d'autant plus aisée que le carbone pourra apparaître comme un système aussi peu négatif que possible. Ceci va nous permettre de distinguer les carbones possesseurs d'électrons mobiles et ceux qui n'en possèdent pas.

Quand un ion I^{-} rencontre un carbone porteur d'électrons mobiles-carbone éthylénique, carbone aromatique - les électrons π forment un nuage qui masque le noyau de carbone dans toutes les directions. L'ion I^{-} subit en conséquence, une répulsion de la part de ces électrons π . Dans le cas des atomes de carbone qui ne renferment que des électrons localisés du type σ , ces derniers sont localisés sur les axes de liaison, et par conséquent, il existe entre les liaisons, des couloirs par lesquels l'attraction du noyau positif peut se faire sentir.

Nous pouvons donc dire a priori que la réaction d'échange avec l'ion I^{-} sera plus facile dans le cas où cet ion attaquera un carbone saturé, que dans le cas où l'attaque se produira sur un carbone éthylénique, acétylénique ou aromatique. Ce fait est en accord avec les résultats expérimentaux que nous possédons, puisque l'on sait qu'il existe un échange facile avec tous les dérivés iodés de la série grasse jusqu'à l'iodure d'octyle secondaire, à des températures inférieures à 100° , tandis que dans

la série aromatique, aucun échange n'est observé même à 100°, lorsque le cycle ne possède qu'un ou deux substituants. (Par exemple iodo-benzène, iodo-nitrobenzène, etc.).

Un deuxième facteur intervenant dans cette première étape est l'effet de polarisation lui-même. L'ion I^- approchant le carbone considéré va tendre à positiver celui-ci. Le changement qui va s'opérer dans la charge du carbone au cours de l'approche de l'ion, dépend évidemment de la plus ou moins grande polarisabilité de cet atome de carbone. Cette polarisabilité est liée à l'indice de valence libre. Un atome est d'autant plus polarisable que sa charge est plus déformée à l'approche d'un ion.

Enfin, un 3^e facteur important au cours de cette étape sera l'encombrement stérique que rencontre l'ion I^- à l'approche du carbone considéré. Dans la série aromatique des dérivés iodés ortho-substitués, cet effet pourra jouer un grand rôle.

Dans la 2^e étape, vie du complexe intermédiaire, le principal facteur est d'ordre stérique. Il apparaît en particulier, dans l'enchevêtrement des volumes atomiques des deux atomes d'iode et des autres groupes constitutifs du complexe. Le rôle de cet encombrement stérique est bien mis en évidence dans l'étude de Mc Kay (7). Cet auteur observe que le remplacement dans un composé du type RI, d'une chaîne normale, par une chaîne ramifiée, provoque une diminution considérable de l'aptitude à l'échange.

Plus précisément, on peut montrer que l'encombrement dû à l'iode, dépasse celui d'un groupe méthyle. C'est ainsi que dans le cas de l'iodure d'éthyle, la constante de vitesse d'échange est de $3,2 \cdot 10^{-3}$ ($l. mol^{-1} \cdot s^{-1}$) à 50°, alors qu'elle est $< 1 \cdot 10^{-3}$ dans l'iodure de méthylène.

Un deuxième facteur intervenant lors de la formation du complexe intermédiaire est l'énergie de la liaison C - I. Nous avons dit

en effet que lors de la formation du complexe, la liaison C-I s'allonge. Cet allongement est d'autant plus facile que l'énergie de la liaison C - I est faible. Considérons par exemple la série iodure d'allyle, iodure de propyle, iodobenzène. Nous savons que l'énergie de la liaison C - I croît notablement quand on passe du premier au troisième terme. En effet, dans l'iodure d'allyle, la double liaison provoque un appel d'électrons sur la liaison C - C voisine. Ce transfert électronique se réalise au détriment de la liaison I - C dont la stabilité décroît :



D'une façon analogue, dans l'iodo-benzène, le noyau benzénique provoque un appel d'électrons sur la liaison C - I.

Le transfert a lieu cette fois au détriment de l'iode lui-même et vient renforcer la liaison C - I.

Effectivement, on observe à 25° en une minute, un échange de 50 % avec l'iodure d'allyle, un échange < 10 % avec l'iodure de propyle et un échange nul avec l'iodo-benzène, en solution alcoolique.

Nous avons vu que la vitesse d'échange dépend

- De l'énergie d'activation, laquelle est fonction :

- de la charge autour de l'atome de C attaqué.
- de son indice de valence libre.
- de l'encombrement stérique lors de l'approche de l'ion I^-
- de ce même encombrement dans le complexe intermédiaire.
- de l'énergie de la liaison C - I.

- D'un terme dérivé de l'équation d'Arrhénius, et qui est lié à la section efficace de choc.

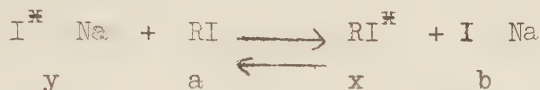
Le facteur charge a permis d'expliquer pourquoi les échanges entre les iodures organiques et I^- sont plus faciles quand l'iode est attaché à un carbone saturé, plutôt qu'à un carbone aromatique, éthylénique, ou acétylénique.

L'encombrement stérique a permis de comprendre pourquoi les groupements ramifiés sont en général peu favorables aux échanges.

Le facteur énergie de liaison explique l'augmentation des temps d'échanges dans la série iodure d'allyle, iodure de n-propyle, iodobenzène.

2) - LE CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSES D'ORDRE 2 -

Considérons l'équation générale :



la constante de vitesse réactionnelle nous est donnée par la formule classique :

$$k_2 = \frac{-2,3}{t(a+b)} \log \left[1 - \frac{x}{x+y} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$$

où a = Concentration moléculaire de RI

b = Concentration moléculaire de I Na

x = Activité de RI^* après échange

y = Activité de $\text{I}^* \text{Na}$ après échange

t = temps de contact des deux iodures, en secondes.

k_2 sera donc exprimé en $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La fraction $\left[\frac{x}{x+y} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$ encore appelée F représente la fraction d'échange que nous appellerons pourcentage d'échange.

En réalité, nous exprimerons x et y de la façon suivante :

$x = a \times$ et $y = b \sqrt{}$. $\times$ sera l'activité spécifique de RI^* après échange et $\sqrt{}$ l'activité spécifique de $\text{I}^* \text{Na}$ après échange.

3) - LES REACTIONS D'ECHANGES D'ORDRE TOTAL I -

L'exposé de ce travail nous montrera que nous avons rencontré dans nos études, beaucoup de réactions d'échanges d'ordre total 1. Ce sont des réactions définies par la formule :

$$R = k a^1 . b^0 .$$

cas particulier de l'équation générale de la vitesse pour $m = 1$ et $n = 0$. Cela revient à dire que la vitesse d'échange dépend uniquement de a , c'est-à-dire, de la concentration de l'iodure organique. Il faut donc imaginer un mécanisme d'échange dépendant uniquement de la concentration de a , et nous sommes amenés à schématiser la réaction comme étant la somme de 2 processus, un lent proportionnel à a et un rapide de vitesse très grande devant le processus lent.

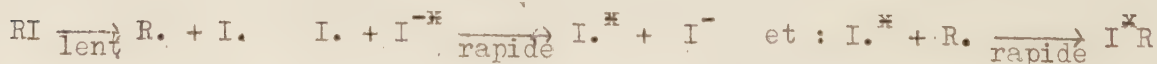
Nous pouvons imaginer par exemple :



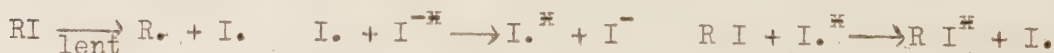
ou bien :



ou bien encore un mécanisme radicalaire :



ou en mécanisme en chaîne :



Il est très difficile de faire un choix parmi ces mécanismes. Cependant, nous verrons qu'en général les échanges d'ordre 1 sont très

sensibles à l'augmentation de surface de parois, ce qui peut laisser supposer que le processus serait plutôt en faveur d'un mécanisme par radicaux libres ou en chaînes. On sait en effet que les radicaux libres peuvent se recombinaer sur les parois des récipients réactionnels, ce qui diminue la vitesse globale de réaction.

4) - CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE D'ORDRE I -

En utilisant la même symbolique que pour les réactions d'ordre 2, nous aboutissons à la formule :

$$k_1 = \frac{-2,3b}{t(a+b)} \log \left[1 - \frac{a \times}{a \times + b \times} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$$

Cette formule donnera la constante de vitesse k , en s^{-1} si t est exprimé en secondes.

Nous remarquerons que $k_1 (s^{-1}) = k_2 (l.mol^{-1} . s^{-1}) . b$.

5) - CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION -

Si l'on reprend l'équation d'Arrhénius, $k = Ae^{-E/RT}$ nous voyons que nous pourrions calculer facilement E , en connaissant k et T (température en degrés absolus).

$Lk = L A - E/RT$. Il suffira de tracer la courbe de Lk en fonction de $1/T$ et la pente de la droite ainsi obtenue donnera directement l'énergie d'activation E en cal./mol.; connaissant E et k , nous pourrions calculer également $L A$.

6) - ETUDES SPECTRO-PHOTOMETRIQUES -

Par des études spectro-photométriques, nous avons vérifié, dans deux cas particuliers de réactions d'ordre total 1, que les spectres d'absorption infra-rouge des mélanges avant et après échanges, étaient identiques. Ceci laisse supposer qu'il n'y a pas de transformations chimiques dans nos études, sans cela, de nouvelles bandes apparaîtraient probablement.

Les 2 échanges testés de ce point de vue sont d'une part, l'échange d'iode entre I^*Na et l'ortho-iodotoluène dans le 2-octanol comme solvant et d'autre part, l'échange avec le p-iodotoluène dans l'acétonitrile.

7) - INVERSION DE WALDEN -

Nous avons déjà vu le cas particulier de l'iodure d'octyle secondaire. Nous voudrions souligner le fait que l'identité des vitesses d'échanges et des vitesses de racémisation a été signalée dans d'autres cas. Hughes, Juliusberger, Topley et Weiss (8), au moyen d'un isotope radio-actif du brome ont étudié la vitesse en solution acétonique de la substitution du brome dans le d- α -Bromo-éthylebenzène; cette vitesse a été comparée avec le taux de racémisation de ce bromure organique par le bromure de lithium; dans des conditions identiques.

Les vitesses absolues des deux processus sont les mêmes :

à 30° $10^5 N_s = 3,49 \pm 0,37$ pour l'échange

et $10^5 N_i = 3,18 \pm 0,05$ pour l'inversion.

8 - Hughes, Juliusberger, Topley et Weiss, J.C.S. 1936, Août, II73

8) - LES HYDROLYSES ALCALINES -

Il est intéressant de comparer les échanges isotopiques par substitution d'un halogène organique par un halogène minéral, aux hydrolyses alcalines. En effet, dans ces deux cas, nous avons affaire à des substitutions nucléophiles bimoléculaires ou monomoléculaires, soit par l'ion X^- (Si X est un halogène) soit par l'ion OH^- dans le cas des hydrolyses alcalines. Toutefois, il ne faudrait pas conclure forcément que lorsque le mécanisme de l'hydrolyse alcaline est connu, on puisse en déduire d'une manière certaine, le mécanisme de l'échange isotopique. Grant et Hinshelwood (9) ont étudié le remplacement de l'halogène d'un halogénure organique par l'ion OH^- . Dans le cas de l'iodure d'éthyle, nous avons une parfaite analogie entre l'hydrolyse alcaline et l'échange $IC_2H_5 - I^-$.

En effet pour l'hydrolyse alcaline, l'énergie d'activation est de 21 kcal/mol; la constante de vitesse à 50° est :

$k = 2,7 \cdot 10^{-3}$. Pour l'échange $I^- - IC_2H_5$, d'ordre 2, dans l'éthanol, l'énergie d'activation est également de 21 kcal/mol. et l'on trouve k à 50° = $2,89 \cdot 10^{-3}$ (10).

Hughes et Ingold (11) ont montré que les hydrolyses alcalines du bromure d'isopropyle et du chlorure de butyle tertiaire sont d'ordre total 1.

Pour ce dernier corps, la vitesse réactionnelle est beaucoup plus grande que pour le bromure d'isopropyle, dans l'éthanol aqueux à 60 %. Dans le cas des solvants alcooliques secs, ces réactions peuvent passer dans la classe SN_2 (Substitution nucléophile d'ordre 2). L'hydrolyse du chlorure de benzyle est à la limite des

-
- 9 - Grant G.H., Hinshelwood CN, J.C.S. 1933 Mars, 258
 10 - Seelig H; Hull D., J.A.C.S. 1942, Vol. 64, 940.
 11 - Hughes E.D., Ingold, J.C.S. 1935, 244

deux mécanismes SN_2 - SN_1 . Cette réaction peut être considérée comme résultant de deux processus simultanés, caractérisés par des vitesses voisines.

Hughes démontre (12) que l'hydrolyse du chlorure de butyle tertiaire est d'ordre 1 et que la vitesse mesurée est la vitesse d'ionisation de l'halogénure. La variation de vitesse (de 1 à 200) suivant le solvant se fait sentir uniquement sur le terme $\log A$. de l'équation d'Arrhénius.

En 1937, le même auteur (13) montrait que l'hydrolyse alcaline des bromure, chlorure et iodure d'isopropyle, est la somme de deux réactions, l'une d'ordre 2, l'autre d'ordre 1, de vitesses différentes, et que la substitution d'ordre 2 est plus lente pour les halogénures d'isopropyle que pour les halogénures d'éthyle.

Bennet et Brynner et Jones (14) ont montré que les hydrolyses alcalines des chlorures de benzyle substitués (groupes NO_2 et CH_3) ont une énergie d'activation peu différente de 21 kcal/mol.

En résumé, nous pouvons dire que lorsque le mécanisme d'une réaction d'hydrolyse alcaline d'un halogénure organique est connu, on peut avoir des idées sur le mécanisme de l'échange correspondant, à condition que cet échange puisse être étudié dans les mêmes conditions de solvant. La présence d'eau dans les hydrolyses alcalines a une action prépondérante puisque la vitesse de réaction augmente lorsque croît la proportion d'eau dans le solvant.

Par contre, dans les études cinétiques d'échanges isotopiques que nous rencontrerons, les solvants seront presque toujours secs et il faudra bien se garder alors de faire des comparaisons avec l'hydrolyse, qui pourraient conduire à des interprétations erronées. Nous avons vu que l'hydrolyse du chlorure de butyle tertiaire dans l'éthanol aqueux

12 - Hughes E.D., J.C.S. 1935, 255

13 - Hughes E.D., J.C.S. 1937, 1177.

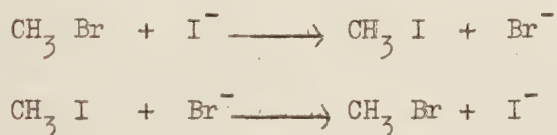
14 - Bennet G.M., Brynner Jones, J.C.S. 1935, 1815

est d'ordre 1. Nos propres études ont montré que l'échange I^{-} - iodure de butyle tertiaire dans l'acétonitrile, relève d'un mécanisme assez mal défini, qui semblerait plutôt d'ordre 2. Il aurait été intéressant néanmoins de comparer les vitesses de réaction d'échanges, dans la série aromatique, où l'halogène substitué est placé directement sur le noyau benzénique, avec les hydrolyses des mêmes composés. Malheureusement, on ne connaît pas à l'heure actuelle, les vitesses d'hydrolyses des composés organiques, dont nous avons étudié la cinétique d'échange.

9) - L'INFLUENCE DU SOLVANT DANS LES CINÉTIQUES D'ÉCHANGES -

Le solvant employé dans les études cinétiques a une influence primordiale sur la vitesse de réaction. Cette influence est plus grande même que celle de la nature des substituants, dans le cas par exemple, des dérivés de l'iodobenzène.

Mc Kinley et Mc Kee (15) ont étudié par des procédés purement chimiques l'influence du solvant dans les réactions d'ordre 2 suivantes :



Dans les deux séries, l'ordre des vitesses est le suivant pour différents solvants : Acétone $\gg$ glycol $>$ méthanol $>$ eau. Evans et Sugden (16) ont montré que le coefficient de vitesses pour la réaction d'échange de brome dans les systèmes (Bromure de lithium, bromures organiques) variait avec la dilution, en solution acétonique anhydre. La même réaction entre l'iodure de sodium et un iodure organique en solution alcool méthylique ne montre pas un effet de dilution. Pour le bromure de lithium il semble que l'effet soit dû à une vitesse plus grande de réaction de l'ion Br^{-} que pour la molécule de Br Li non dissociée.

15 - M^c Kinley, M^c Kee, J.C.S. 1952, 838-843.

16 - Evans et Sugden, J.C.S. 1949, 270 (colloque C.N.R.S.)

Une étude particulièrement intéressante est celle de Heyding et Winkler (17) qui ont étudié l'échange d'iode entre l'acide iodhydrique et l'iodure de n-butyle, dans plusieurs solvants organiques. Ils ont montré que dans les solvants à grande constante diélectrique (méthanol, éthanol, n-butanol) l'échange se produit par réaction des ions iodure avec l'iodure de n-butyle, et que dans les solvants à basse constante diélectrique (n-hexanol, n-dodécanol, acide acétique), il semble que l'échange se produise entre l'iodure de n-butyle et l'ion triple associé $I-H-I^-$. La relation, constante de vitesse, constante diélectrique, développée par Laidler et Eyring, pour des réactions ion-molécule neutre, semble être vérifiée seulement pour des solvants homologues. L'échange d'iode dans le système (IH moléculaire, toluène, iodure de n-butyle moléculaire) est apparamment 1000 fois plus lent que l'échange avec I^- dans les solvants les plus polaires. Aussi, la contribution du mécanisme moléculaire peut être considérée comme insignifiante.

Les constantes de vitesses expérimentales dans le méthanol, l'éthanol et le butanol décroissent avec l'augmentation de la concentration de IH, tandis que dans l'hexanol et le dodécanol, l'effet inverse est observé.

Le degré de dissociation de l'électrolyte décroît avec l'accroissement de la concentration de IH et il en résulte une décroissance de la constante de vitesse; ceci est en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas que nous venons de voir, l'effet de solvant se traduit principalement par une augmentation ou une diminution du terme $\log. A.$ de l'équation d'Arrhénius. Les valeurs des énergies d'activations sont peu modifiées.

17 - Heyding R.D., Winkler C.A., Canad. J. Chem, 1951, 29,9, 790-803.

10) - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HALOGENURE MINERAL -

La nature de l'halogénure minéral pourra avoir également une grande influence sur la vitesse de l'échange. Une étude très poussée nous est donnée dans un travail d'origine canadienne (18). Les auteurs ont étudié l'influence de la variation de la nature de l'iodure minéral sur la vitesse d'échange avec l'iodure de n-butyle. Les iodures étudiés sont : iodures de lithium, de sodium, de coesium, de zinc, de cadmium, en solution dans l'acétonitrile. Par des mesures de conductance dans l'acétonitrile, on a montré que les trois iodures alcalins sont des électrolytes forts tandis que les iodures de Cd, de Zn et l' I_2 sont des électrolytes faibles.

Les iodures de Li, Na, Cs qui sont grandement ionisés en solution dans l'acétonitrile, ont pratiquement des énergies d'activation identiques, pour leur réaction d'échange avec l'iodure de n-butyle. Il paraît donc raisonnable de conclure que ces réactions se produisent entre l'iodure organique et l'ion I^- . Les mesures de conductivités pour les iodures de Zn, et de Cd, indiquent que des ions simples sont présents aux très basses concentrations, mais qu'une formation complexe prédomine aux plus grandes concentrations.

Dans les travaux que nous avons entrepris, nous avons toujours utilisé l'iodure de sodium, qui ne doit pas donner de formations complexes.

Nos études en série aliphatique sont réalisées la plupart du temps en utilisant l'éthanol absolu comme solvant. Dans la série aromatique, nous utilisons simultanément l'acétonitrile et le 2-octanol, et les résultats que nous exposerons nous montreront des différences considérables de vitesses et de mécanismes selon le solvant choisi.

18 - Hodgson G.W., Evans H.G.V., Winkler C.A., Canad. J. Chem, 1951
29, 60-69.

IV - ECHANGES EN SERIE ALIPHATIQUE -

Dans ce chapitre, nous distinguerons deux types d'échanges bien déterminés : les échanges avec l'iodure de sodium où l'on considère que c'est l'ion I^- qui réagit, et les échanges avec l'iode moléculaire. Ces deux types d'échanges sont tout à fait différents car dans le cas de l'iode moléculaire, nous verrons que la réaction peut s'effectuer avec la molécule d'iode dissociée photo-chimiquement ou thermiquement; ou bien avec la molécule d'iode non dissociée.

CINETIQUES D'ECHANGES DU TYPE $R I + I^{-*}$

Nous nous occuperons plus spécialement des échanges entre l'iodure de sodium et les iodures d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, de butyle tertiaire, de butyle secondaire, d'amyle, d'isoamyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle. Les techniques expérimentales varient suivant les auteurs. Nous décrirons ici les principales.

I) - Une technique assez ancienne consiste à préparer au laboratoire le radioiodure de sodium. Cette préparation est réalisée par effet Szilard et Chalmers : 200 à 300 cc d'iodure d'éthyle sont irradiés par des neutrons lents (produits par une source $Ra + Be$, et ralentis par de la paraffine) pendant une à deux heures. Auparavant, un petit cristal d'iode a été dissout dans l'iodure d'éthyle. La solution est ensuite agitée vigoureusement avec 10 cc d'eau contenant un peu de SO_2 dissout. L'iode libre est réduit et passe dans la phase aqueuse qui est séparée par décantation. Cette phase aqueuse contient la majeure partie de l'activité de la solution d'iodure d'éthyle. Un traitement chimique rapide permet de récupérer cette activité sous forme de $I^{*} Na$ pur et sec, renfermant l'isotope 128 de l'iode, de période 25 mn.

La solution d'iodure de sodium alcoolique et la solution d'iodure organique sont portées dans un récipient en verre fin, au thermostat et mélangées dans des conditions bien définies pour obtenir un temps

de contact 0 déterminé avec précision. Un échantillon du mélange est prélevé aussitôt et il servira à déterminer (après chauffage à 80 - 100° en tube scellé pendant plusieurs heures) ce que nous appellerons l'échantillon infini, c'est-à-dire, une partie du mélange réactionnel ayant atteint le maximum d'échange possible.

Des prises d'essais par pipettages sont faites à des intervalles de temps déterminés, et c'est sur chacune d'elles que l'on effectue une séparation quantitative des deux iodures organique et minéral. La séparation de ces derniers se fait par différence de solubilité dans l'eau. Finalement, l'iodure organique est précipité, la quantité utilisée étant voisine de 0, 5 cc. Cet iodure organique est séché sur Cl_2Ca et mesuré dans un récipient spécial pouvant s'adapter sur un compteur de Geiger-Müller. On compare les activités obtenues pour des intervalles de temps donnés, avec celle de l'échantillon-infini. Cette technique a été surtout utilisée avant la production de l'isotope I^{131} de l'iode, par les piles atomiques.

2) Nous décrirons maintenant en détails, une technique dérivée de celle de Seelig et Hull et que nous avons utilisés dans nos expériences en série grasse, ainsi que dans le cas de l'iodure d'allyle.

L'appareil de contact (fig. 2) est constitué par un double réservoir pouvant se séparer en deux parties, à l'aide d'un rodage conique. La communication entre les deux réservoirs est assurée par le robinet 3. D'autre part, chaque réservoir, est muni d'une communication extérieure pouvant se fermer à l'aide des robinets I et 2. Dans l'ampoule I, par l'ouverture femelle du rodage conique, 5 cc d'une solution alcoolique d'iodure organique, de concentration connue, sont introduits. L'extrémité mâle du rodage est ensuite branchée. Les robinets I, 2 et 3 sont ouverts et un courant d'azote passe dans tout l'appareil, pendant une minute. Puis, les robinets 2 et 3 sont fermés et 2 est branché sur une trompe à vide tandis que I est plongé dans un récipient contenant un mélange de glace et d'acétone (environ - 15° c). Le vide s'effectue durant 10 secondes, puis 2 est fermé. On introduit alors dans l'ampoule II, 5 cc d'une solution dans l'alcool absolu, de radioiodure de sodium,

Figure 2

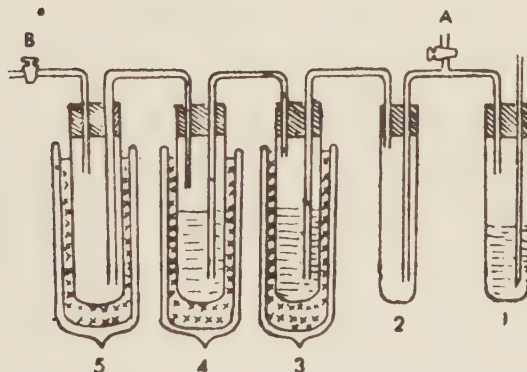


de concentration également connue. Les robinets I et 4 sont ouverts, et de nouveau un courant d'azote passe pendant une minute. I et 4 sont ensuite fermés et l'appareil entier est plongé pendant 10 mn dans un bain-marie thermostatique, à la température désirée. Ensuite, l'appareil est soulevé, 3 est rapidement ouvert et le liquide de II tombe dans I. On referme 3 et l'appareil est remplacé dans le thermostat pendant un temps déterminé.

L'échange est stoppé, par agitation vigoureuse de l'appareil dans le mélange glace + acétone, de manière à abaisser rapidement la température du mélange aux environs de 0°.

L'appareil suivant est utilisé pour la séparation :

Figure 3



- 1 - Tube dans lequel se trouve le mélange à séparer.
- 2 - Tube de garde.
- 3 - Tube contenant $\frac{1}{3}$ 5 cc. de NO Ag/alcoolique saturé.
- 4 - Tube contenant $\frac{1}{3}$ 5 cc. de NO Ag/alcoolique saturé.
- 5 - Tube supplémentaire destiné à retenir l'alcool. Est relié à une pompe à vide.

Les tubes 3, 4 et 5 plongent dans un mélange glace + acétone contenu dans un Dewar.

Dans l'appareil de la figure 3, le mélange à séparer est placé en 1 et le vide est fait à l'aide d'une pompe à palettes, B étant ouvert. L'iodure organique qui distille est recueilli dans 3 et 4 et transformé en iodure d'argent par contact avec la solution de NO_3Ag / alcoolique. A la fin de la distillation, il reste dans 1, l'iodure de sodium sec, auquel on ajoute 1 cc de solution de $\text{NO}_3\text{Ag} / \text{H}_2\text{O}$ à 10 % qui précipite Ag. D'autre part, un étalon de radiiodure d'argent est préparé en précipitant par 1 cc de $\text{NO}_3\text{Ag} / \text{H}_2\text{O}$ à 10 %, 5 cc de la solution active de I^*Na / alcoolique, sous forme de I^*Ag . Les concentrations exactes des solutions d'iodure minéral et d'iodure organique sont déterminées par dosage gravimétrique de l'iodure d'argent. Pour cela, à un volume mesuré exactement, de la solution à doser, on ajoute un excès de solution de NO_3Ag / alcoolique saturé à froid, en milieu nitrique, à pH 1. L'iodure d'argent qui précipite est dosé gravimétriquement sur verre fritté d'Iéna N° 4.

Tous les précipités sont mesurés au compteur de Geiger-Muller selon la technique décrite dans le 1er chapitre.

3) - Une troisième technique utilisée, se rapproche de la première. La différence essentielle est dans la manière de séparer les deux iodures. L'extraction se fait ici par le mélange eau + benzène. Après échange, le mélange en solution alcoolique des deux iodures organique et minéral est versé dans la solution eau + benzène. Après une agitation vigoureuse, l'iodure de sodium passe dans la phase aqueuse et l'iodure organique dans la phase benzénique. Dans les deux phases, on précipite l'iodure d'argent qui est mesuré au compteur Geiger-Muller.

En résumé, nous pouvons dire que les différences dans les techniques expérimentales sont les suivantes :

1er cas. A. Après échange, l'iodure organique est précipité et son activité est comparée à celle d'un iodure organique ayant échangé à 100 %. Cette technique nécessite l'emploi de concentrations assez élevées pour l'iodure organique.

2° cas. B. : Les deux iodures sont séparés rapidement par distillation, sous vide, à basse température, et l'iodure d'argent provenant de l'iodure organique est précipité d'une façon continue. Cette technique permet d'opérer sur de très faibles concentrations d'iodure (jusqu'à 5 mmol/l) et de comparer les activités sous forme d'un composé solide ($I^* Ag$).

3° cas. C : L'échange terminé, les iodures sont séparés par différences de solubilités. Cette technique nous a semblé plus délicate, car elle exige de nombreux lavages de la solution organique par l'eau, pour éliminer les restes d'iodure de sodium, et de la solution aqueuse par un solvant organique servant à retirer les restes d'iodure organique.

Nous passerons maintenant en revue les principaux résultats obtenus. Nous noterons A, B, C les différentes techniques de séparations et de mesures.

4) - CINETIQUE DE L'ECHANGE $I^* Na - I C_2H_5$ -

La première étude est celle de Seelig et Hull (10) qui utilisent l'isotope 128 de l'iode, de période 25 mn. Technique de séparation très proche de B. Le fait d'utiliser cet isotope limite les temps d'expériences et oblige l'utilisation de températures où l'échange est relativement rapide. Des corrections sont faites en raison de la courte période, pour ramener toutes les activités au temps 0. Le solvant utilisé est l'éthanol absolu.

Nous résumerons les principaux résultats :

à 50°, 05	$10^4 k (l. mol^{-1} s^{-1}) = 28,9$
à 59°, 74	" " = 78,1
à 70°, 1	" " = 207.

Cette réaction correspond à une énergie d'activation de 21270 $\pm$ 150 cal/mol (en portant $\log k / \sqrt{T}$ en fonction de $1/T$).

La 2^e étude est celle de M^C Kay (7) qui utilise le même isotope.

Technique de séparation A. Solvant éthanol.

Enfin, un travail russe, (19) faisant appel à l'isotope 131, 8 jours, est signalé. Technique de séparation C.

à 10°	$10^4 k (l. mol^{-1} s^{-1}) = 0,23$
20°	" " = 0,92 - 1,08
25°	" " = 1,74
30°	" " = 2,15 - 3,32
35°	" " = 5,69
40°	" " = 4,20 - 8,99
45°	" " = 13.7
50°	" " = 32
80°	" " = 153 -

1^{ère} colonne de constantes : nombres des résultats russes.

2^{ème} " " : " " " de M^C Kay.

Les auteurs sont d'accord pour trouver une réaction d'ordre 2 total et une énergie d'activation d'environ 19 kcal/mol.

Nous avons repris l'étude de cet échange (36) dans l'acétonitrile, par la technique de séparation B. Les résultats sont résumés dans le tableau I; une correction est appliquée pour l'échange qui se produit pendant la séparation des deux iodures par distillation sous vide. Nous avons calculé les constantes de vitesses correspondant à un échange d'ordre 2 et les constantes correspondant à un échange d'ordre 1. Cet échange est d'ordre 2, car seules les constantes correspondant à cet ordre ne varient que très peu lorsque la concentration de (I Na) varie d'un facteur 5. L'énergie d'activation expérimentale ($\log k_2$ en fonction de $1/T$) est de 18 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 14.9$. Si l'on porte $\log k_2/\sqrt{T}$ en fonction de $1/T$, $E = 18,25$ kcal/mol.

- Tableau 1 -

Température °C	:	$10^4 k_2 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	:	
50°	:	629,40
41°	:	245,06
31°	:	106,50
21°	:	36,56

La présence de laine de verre dans le milieu réactionnel, ne modifie absolument pas la vitesse de réaction. Il n'en est pas toujours ainsi, comme nous le verrons en série aromatique. Par contre, la présence de 5 % d'eau ralentit la réaction. Dans l'éthanol, cet effet n'était pas observé.

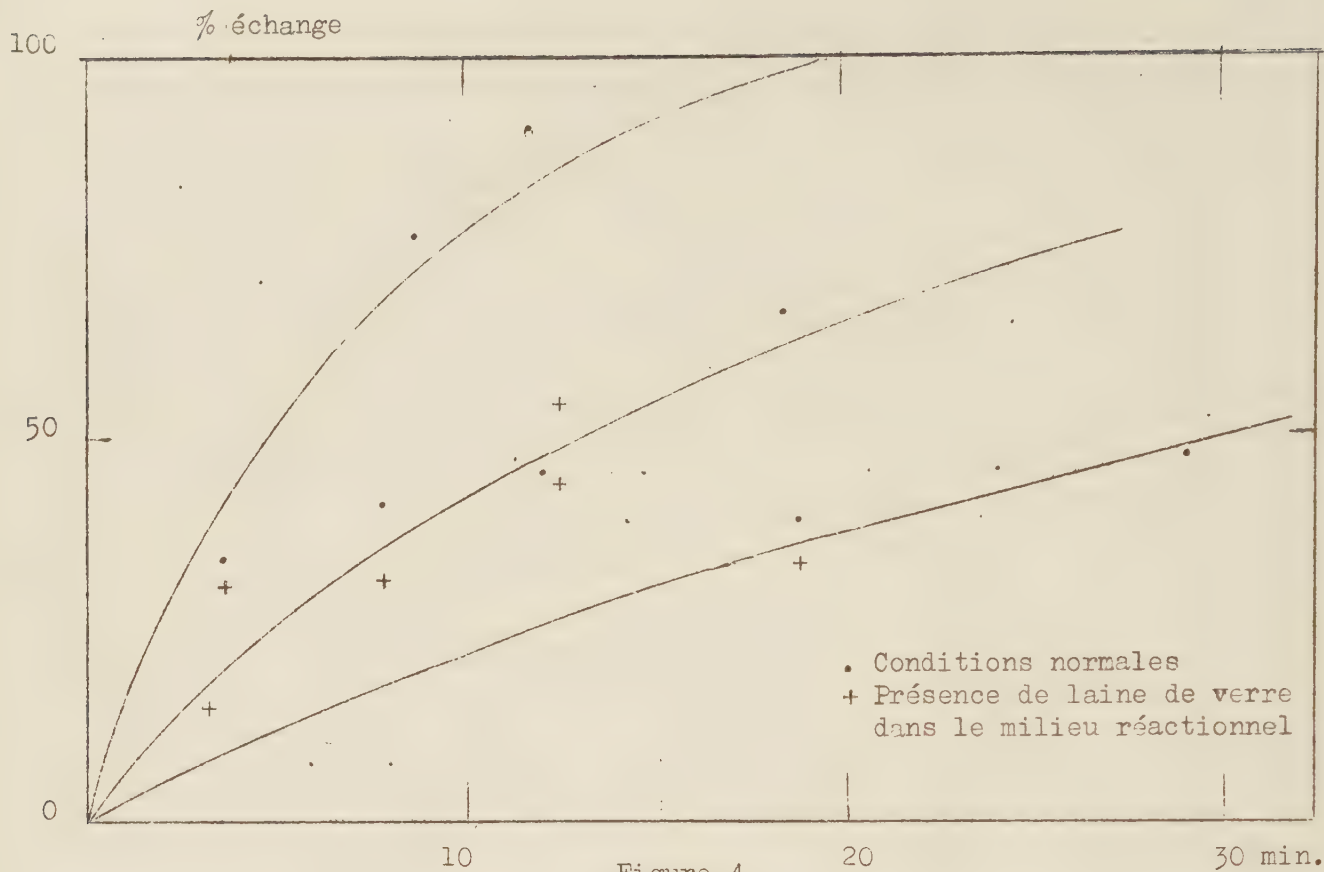


Figure 4

Courbes caractéristiques de l'échange $I^{\#}Na-IC_2H_5$ dans l'acétonitrile.

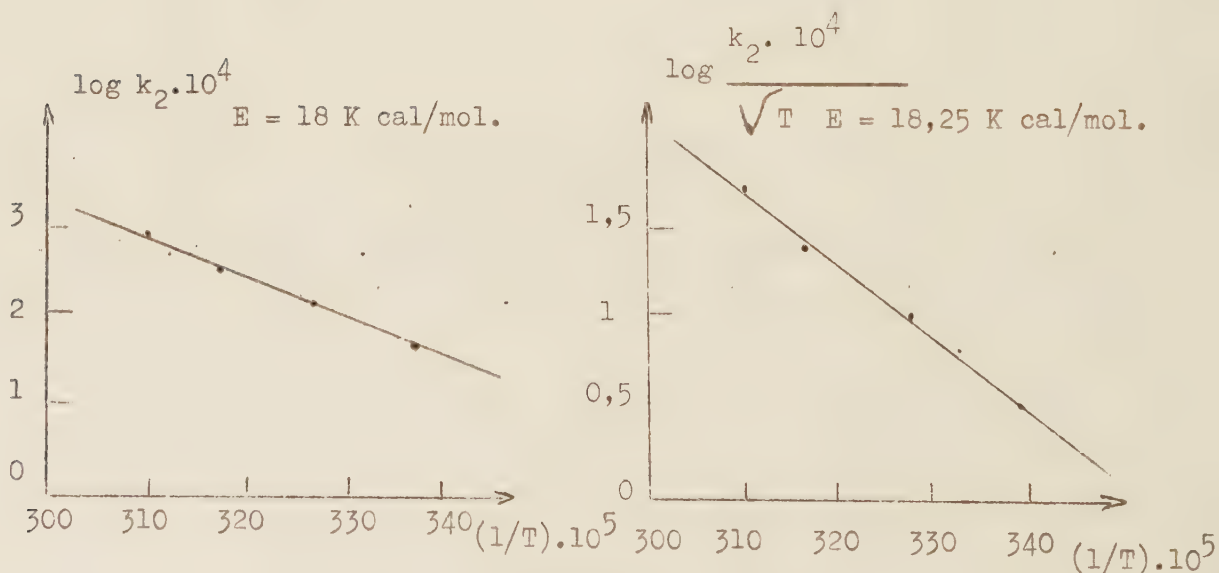


Figure 5

Détermination de l'énergie d'activation.

Nous pouvons constater que le passage de l'éthanol à l'acétonitrile comme solvant modifie peu l'énergie d'activation de l'échange. Cependant, nous remarquerons que la vitesse de réaction est beaucoup plus élevée dans l'acétonitrile que dans l'éthanol. Cet ordre des vitesses dans les deux solvants est en accord avec les résultats de Heyding R.D. et Winkler C.A. (17). Grant et Hinshelwood (9) qui ont étudié l'hydrolyse alcaline de l'iodure d'éthyle dans l'alcool ont trouvé une énergie d'activation de 21 kcal/mol, avec des constantes de vitesses environ 12 % plus basses que celles de Seelig et Hull. Il semble donc que l'hydrolyse alcaline et l'échange isotopique ont le même processus réactionnel. Dans le processus de "retournement", lors de l'approche de l'ion I^- , au moment de la réaction, le nombre de collisions sera plus grand que dans le cas de l'ion hydroxyle OH^- , car celui-ci est de dimension plus petite que l'ion I^- ; Il en résultera une vitesse de réaction absolue plus petite, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

5) - CINETIQUE DE L'ECHANGE I Na - Iodures de Propyle.-

Dans l'éthanol, différents résultats sont résumés pour le composé normal.

<u>Température</u>	<u>$10^4 k_2 (l.mol^{-1} s^{-1})$</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
35°	3.74	-
45°	9.38	-
49°76	-	19.5
55°	23.5	-
60°	-	53.3
70°	-	136

A : valeurs données par M^C Kay (7)

B : " " " Seelig et Hull (10)

Retenons deux valeurs expérimentales de l'énergie d'activation : 19 kcal/mol. (1ère colonne), 20.77 kcal/mol. (2ème colonne).

La présence de 10 % d'eau dans le solvant ne modifie pas l'énergie d'activation.

Les vitesses de réactions sont plus petites que pour l'iodure d'éthyle bien que l'énergie d'activation soit peu modifiée. La différence se fait sentir uniquement sur le terme A. de l'équation d'Arrhénius.

Pour l'iodure d'isopropyle, la vitesse est encore réduite par rapport à l'iodure de n. propyle. L'énergie d'activation est nettement plus grande d'environ 2 kcal/mol.

Le passage du radical propyle ou radical isopropyle, produit un abaissement de vitesse d'un facteur 20 à 25. On pourrait penser que cette diminution de vitesse est due à une plus grande énergie de la liaison C - I de l'iodure d'isopropyle. Or, il n'en est rien puisque l'énergie de la liaison C - I est de 50 kcal/mol. pour le composé normal et de 46 kcal/mol. pour le dérivé isopropylé. Une explication possible est l'encombrement stérique plus grand autour du carbone porteur de l'iode, dans l'iodure d'isopropyle que dans l'iodure de n-propyle. Cet encombrement stérique réduirait le nombre possible de collisions effectives.

6) - AUTRES ECHANGES D'IODURES DE LA SERIE GRASSE -

Toutes les réactions d'échanges entre I Na et les iodures aliphatiques jusqu'à l'iodure d'octyle ont été étudiées systématiquement. Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

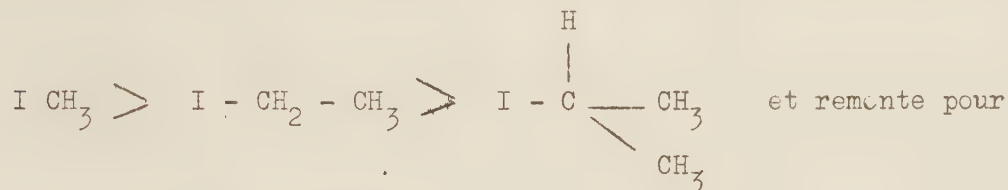
Les iodures primaires (contenant un groupe - CH₂I) ont une énergie d'activation voisine de 19 kcal/mol. Dans cette classe, rentrent les iodures d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle, d'amyle.

Les iodures secondaires (contenant un groupe $\text{ICH} <$) ont une énergie d'activation voisine de 20,5 kcal/mol. Il s'agit des iodures d'isopropyle et de butyle secondaire.

Les différences observées dans les vitesses absolues sont également intéressantes. Pour les iodures primaires, possédant une chaîne linéaire, les vitesses décroissent dans l'ordre :



et remontent de nouveau pour l'iodure d'amyle. L'adjonction d'une chaîne latérale réduit la vitesse d'un facteur considérable. Cette dernière décroît dans l'ordre :



l'iodure de butyle tertiaire.

Il est probable que pour ce composé, l'encombrement autour du carbone central est tellement grand, que le produit devient instable.

7) - CAS PARTICULIER DE L'ECHANGE I^*Na - IODURE DE BUTYLE TERTIAIRE -

Tuck signalait (6) que cet échange était d'ordre 1 dans SO_2 liquide comme solvant. Il trouvait une très basse énergie d'activation de 5 kcal/mol. Des essais faits dans l'acétone et l'alcool méthylique montraient que les vitesses de réaction sont de 100 à 200 fois plus basses que dans SO_2 liquide.

Nous avons nous-mêmes repris l'étude de cette réaction dans l'acétonitrile et dans des limites de température plus hautes.

L'iodure de butyle tertiaire était synthétisé par action de l'acide iodhydrique sur l'alcool butylique tertiaire.

Après échange réalisé en atmosphère d'azote, le mélange est refroidi rapidement dans un mélange de glace et d'acétone, et versé dans une petite ampoule à décantation contenant 6 cc,5 d'eau. Une phase aqueuse et une phase organique qui surnage, apparaissent. La phase aqueuse est décantée et l'on ajoute dans la phase organique 10 cc d'eau. Dans ces conditions, l'iodure de butyle tertiaire est précipité, puis décanté et séché sur Cl_2Ca . Il est précipité à l'état d'iodure d'argent par une solution alcoolique de nitrate d'argent. Ce précipité, lavé, séché, pesé, est mesuré au compteur G.M et comparé à l'activité d'un témoin obtenu par précipitation de I^{35}Ag d'une partie de la solution de $\text{I}^{35}\text{Na}/\text{CH}_3\text{CN}$ de départ.

La solution d'iodure de butyle tertiaire dans l'acétonitrile est maintenue constamment en atmosphère d'azote dans un appareil permettant un pipettage précis, sans rentrée d'air.

Résultats : les constantes sont corrigées en fonction du degré de dissociation de l'iodure de sodium dans l'acétonitrile.

Il semble que la réaction soit d'ordre 2. Cependant, les constantes varient quand même d'un facteur 2. Nous sommes probablement dans un cas où l'ordre est mal défini. La courbe de $\log k_2$ en fonction de $1/T$ donne une énergie d'activation assez bien définie de 20 kcal/mol. et un $\log A (10^4) = 15,8$. Dans SO_2 liquide, c'était l'ordre 1 qui semblait prévaloir.

Il est quand même intéressant de comparer nos résultats pour l'iodure de butyle tertiaire à ceux obtenus dans le cas de l'iodure d'éthyle. La réaction est plus rapide pour l'iodure d'éthyle que pour l'iodure de butyle tertiaire. Là encore, cette différence ne provient pas de l'énergie de la liaison C-I, car elle est de 52,2 kcal pour

IC_2H_5 , et de 45,1 kcal pour l'iodure de butyle tertiaire (22). Probablement, l'encombrement stérique pour l'iodure de butyle tertiaire, est responsable de cette différence de vitesses.

8) - SERIE DES DERIVES DE L'IODURE DE BENZYLE -

Nous assimilerons ce corps à un iodure de la série aliphatique, car l'iode est fixé sur un carbone saturé et non pas directement sur le noyau benzénique.

L'échange I K - Iodure de benzyle (23) a été étudié dans le méthanol et dans l'éthanol par Stillson et Kahn; technique de séparation C. Le contact des deux corps est réalisé à l'abri de la lumière, en atmosphère d'azote. Ces deux échanges sont d'ordre 2. Les vitesses de réactions sont les suivantes (Domaine de température 0 à 44°).

$$\text{Dans le méthanol } R = 5,9.10^{11} e^{-16200/RT} \cdot [\text{Iodure Benzyle}] [\text{IK}]$$

$$\text{Dans le méthanol } R = 7,1.10^{12} e^{-17300/RT} \cdot [\text{Iodure Benzyle}] [\text{IK}]$$

La vitesse est plus grande dans l'éthanol que dans le méthanol en accord avec la théorie de Laidler et Eyring selon laquelle les vitesses réactionnelles dans des solvants homologues pour des réactions ion-molécule, décroissent quand la constante diélectrique du solvant croît.

(Constante diélectrique du méthanol à 25° : 32,66)

(" " de l'éthanol à 25° : 24,25)

Pour l'échange d'iode dans le système (IK - iodure de paranitro-benzyle (24) dans les mêmes solvants, le même effet est observé.

22 - Polanyi, Trans. Far. Soc.; 1943, 39, 19.

23 - Stillson P. et Kahn M.; J.A.C.S. 1953, V.75, 14, 3579.

24 - Purlee L. Kahn M, Rielsomer J.L., J.A.C.S., 1954, 76, 14 ;

Par rapport à l'iodure de benzyle, on constate une chute de l'énergie d'activation. En effet, sous l'influence du groupe NO_2 en para, il y a un resserrement de la liaison C-I, qui est largement compensé par l'accroissement du caractère positif du carbone porteur de l'iode (25).

9) - Une dernière série d'échanges (26) a été étudiée en phase aqueuse. Ce sont les échanges entre l'iodure de sodium et l'acide iodio-acétique, l'iodo-acétate de sodium et l'ester méthylique de l'acide iodoacétique. La réaction avec l'acide libre est environ 10 fois plus grande qu'avec le sel de sodium de l'acide monoiodoacétique. Ceci serait dû à la répulsion électrostatique des deux ions chargés négativement. Les énergies d'activation d'ordre 2 sont voisines de 16 kcal/mol.

V. - ECHANGES EN SERIE OLEFINIQUE -

ECHANGE D'IODE ENTRE L'IODURE DE SODIUM ET L'IODURE D'ALLYLE (27)

Il nous a paru intéressant de voir l'influence d'une double liaison lointaine sur la vitesse de réaction et c'est dans ce but que nous avons étudié cet échange. Nous ne donnerons ici que les principaux résultats qui ont été longuement développés dans un article au Journal de Chimie-Physique (t.49 N°2 p : 64 - 1952).

Cet échange en solution alcoolique est d'ordre 2 et son énergie d'activation est de 17,4 kcal/mol. Elle est plus basse que celle observée par un iodure saturé. Si l'on compare à l'iodure de propyle, Seelig et Hull donnaient la valeur de 20,77 kcal/mol. Les raisons qui permettent de comprendre cette différence.

25 - Baker, Trans. Far. Soc. 1941, 37, 632.

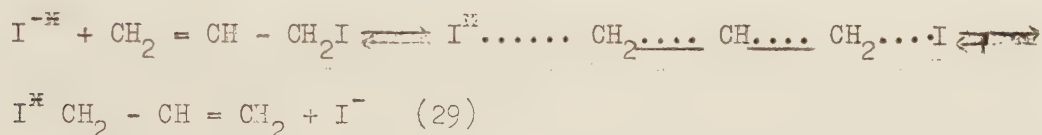
26 - Straatin H.V.D., Sten A.H.W., J.A.C.S. 1954, 76 N° 14 ;

27 - Wurtz, Dictionnaire de chimie pure et appliquée, 2° Suppl. TI
p : 180 (1892°)

permettent de comprendre cette différence sont les suivantes - la liaison C - I est plus facilement dissociable dans l'iodure d'allyle que dans l'iodure de propyle.

Dans ce dernier, l'énergie de dissociation de la liaison C - I est de 50 kcal/mol, alors qu'elle n'est que de 35 kcal/mol. dans le cas de l'iodure d'allyle (28). Cette faible énergie de dissociation peut être considérée comme due à la fois à l'hyperconjugaison qui labilise la liaison C - I dans l'iodure d'allyle et à la stabilité particulière du radical allyle qui se forme au cours de la dissociation.

- En plus du processus d'échange similaire à l'inversion de Walden, sur le carbone porteur d'iode, on peut imaginer le processus :



VI - CINETIQUES D'ECHANGES DU TYPE RI + I₂ dans les séries aliphatique et oléfinique

I) - L'ECHANGE IODURE D'ALLYLE - IODE. - (30). Les auteurs ont montré que l'iode dans les solvants non polaires échange avec l'iodure d'allyle plus rapidement qu'avec tout autre iodure organique. La réaction est accélérée par la lumière visible. Cette réaction est étudiée dans l'hexane

28 - Szwarc., Chem. Rev. 1950, 47, 1, 124.

29 - Radioactivity applied to chemistry, Wiley Editor p : 30

30 - Sibbett D.J., Noyes R.M., J.A.O.S. 1953, 75, 4, 761.

comme solvant, à l'abri de la lumière. Après échange, on introduit une solution aqueuse de sulfite de sodium qui transforme I_2 en $I Na$. Cette solution est mesurée au compteur G.M. et comparée à un étalon. Aucun effet de parois n'est constaté. En atmosphère d'azote ou d'oxygène, il y a un petit accroissement de la vitesse de réaction. L'eau ne modifie pas cette vitesse.

Cette réaction d'ordre 2 répond à l'expression cinétique :

$k = 10^{7.39} e^{-13140/RT}$. L'état de transition prend probablement la forme

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & \dots & CH & \dots & CH_2 \\ | & & | & & | \\ I & \dots & I & \dots & I \end{array}$$

2) - ECHANGES IODURES DE PROPYLE - IODE (20)

L'échange isotopique $C_3H_7I^* + I_2$ dans l'obscurité est très lent. Sous l'influence d'une lampe à vapeur de mercure, la réaction démarre. Le solvant utilisé est le cyclohexanol. Sous l'influence de la lumière visible, il se forme des atomes d'iode selon le schéma :



Nous sommes en présence d'une réaction en chaîne. Les résultats montrent que les mêmes modifications de structure de la molécule influent d'une façon différente sur la vitesse des réactions ioniques et atomiques. En effet, la vitesse d'échange atomique de l'iodure d'isopropyle est 25 fois plus rapide que dans le cas de l'iodure de propyle normal. La substitution du radical n-propyle par le radical isopropyle, amène une diminution brutale de l'échange ionique et une élévation sensible de l'échange atomique. Il est probable que les mécanismes élémentaires de ces réactions diffèrent beaucoup. L'échange

ionique se fait par retournement du tétraèdre selon l'inversion de Walden, tandis que l'échange atomique semble se faire sans retournement. Il est alors clair que la vitesse de ce processus dépend de la solidité de la liaison C - I uniquement, à l'exclusion des autres facteurs intervenant dans le type de réaction de Walden, et comme cette liaison est plus forte pour l'iodure de propyle normal, que pour l'iodure d'isopropyle, la vitesse d'échange atomique doit donc croître lorsqu'on passe de l'iodure de n-propyle à l'iodure d'isopropyle.

3) - ECHANGE ENTRE L'IODE MOLECULAIRE ET LES CIS ET TRANSDIIODO-ETHYLENES (31) -

Dans cette étude, les vitesses de réactions d'échanges thermiques et photochimiques entre l'iode moléculaire et les cis et trans diiodoéthylènes, sont comparées entre elles et avec les vitesses d'isomérisation cis-trans du diiodoéthylène.

L'échange et l'isomérisation font intervenir des atomes d'iode. L'échange du diiodoéthylène avec l'iode, est plus rapide que l'isomérisation, parce que l'énergie d'activation de la première réaction est plus petite, et non parce qu'il y a un plus grand nombre de collisions pour l'échange que pour l'isomérisation.

La présence d'une double liaison est essentielle pour la réaction d'échange. L'iodure d'éthyle n'échange pratiquement pas avec l'iode dans les conditions où l'on observe un échange rapide avec le diiodoéthylène. Cette différence de réactivité ne peut être le résultat d'une différence de l'énergie des liaisons brisées pendant l'échange, car la distance de la liaison C - halogène dans les diiodoéthylènes est plus petite que la distance espérée pour une liaison covalente normale. Cependant dans beaucoup de types de réactions, un atome d'halogène, adjacent à une double liaison C = C, est moins facilement rejeté

d'une molécule que le serait un atome d'halogène lié à un radical aliphatique saturé. Il est possible cependant, que cette non réactivité relative de l'halogène sur une double liaison carbonée puisse être observée seulement dans des réactions ioniques et non atomiques. Nous pensons qu'un mécanisme plausible pour l'échange devrait mettre en jeu l'interaction de l'atome d'iode avec les électrons de la double liaison.

Nous noterons enfin, que la même structure ne peut pas exister comme intermédiaire dans les réactions d'échange de chaque isomère.

4) - CONCLUSION SUR LES ECHANGES D'IODE DANS LE SYSTEME (RI.I₂)

Les différents exemples que nous avons passés en revue, montrent que le problème des échanges du type $RI + I_2$ est nettement différent de celui des échanges du type ionique $RI + I^-$. Les échanges avec l'iode moléculaire, en effet, pourront se faire par substitution directe sans inversion optique. Dans certains cas, on pourra admettre que le complexe intermédiaire est un véritable produit d'addition. D'autre part, l'échange et l'inversion optique n'ont pas les mêmes vitesses. Pour chaque corps, il faudra imaginer un mécanisme propre, lié à la structure de l'halogénure étudié.

ECHANGES DU TYPE $R-X-X$ où X EST UN HALOGENE QUELCONQUE -

Jusqu'alors, dans les études que nous avons suivies, nous n'avons pas constaté d'effets de parois dans les échanges étudiés. Nous voudrions souligner maintenant que l'importance de ces effets est primordiale dans certaines études en série aromatique ainsi que dans certains cas, en série aliphatique, mais en phase gazeuse (32).

Dans l'échange $Br-C_2H_5 - Br^*H$ en phase gazeuse, à 200° des effets de parois très importants sont signalés : c'est ainsi que la

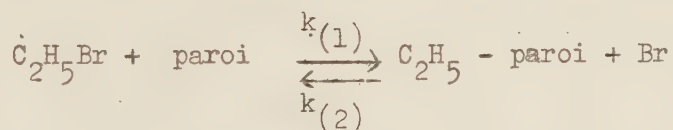
présence de laine de verre Pyrex accélère la réaction d'un facteur > 100 . Cette accélération est proportionnelle à la surface de paroi de verre. La distribution de laine de verre dans l'appareil fait décroître le temps de diffusion du gaz à la surface du verre, ce qui peut être responsable de l'accélération. La fin des fibres de verre cassé peut également être un autre facteur, car du verre cassé fraîchement est particulièrement actif.

L'échange isotopique en phase gazeuse est d'ordre 1 total (0 par rapport à l'acide bromhydrique) et l'énergie d'activation de 31,5 kcal/mol (32) dans les limites de température 180.243°.

Les effets de parois suggèrent plusieurs possibilités de mécanismes réactionnels :

- des chaînes commençant sur les parois et finissant dans le gaz.
- des réactions non en chaînes démarrant sur les parois.
- des réactions se produisant uniquement sur les parois.

Le bromure d'éthyle est dissocié sur les parois avec une énergie d'activation de 31,5 kcal/mol. en donnant des atomes de brome libres et des radicaux éthyl qui restent attachés aux parois jusqu'à ce qu'ils soient déplacés par réaction avec d'autres atomes de Brome.



L'absence d'effets d'inhibition, est un argument contre un mécanisme en chaînes.

Dans les échanges en série aromatique, nous rencontrerons de nombreux effets de parois, notamment pour les réactions d'ordre 1 total.

Dans la série des dérivés substitués des halogénures de benzyle (33), nous noterons les remarques suivantes :

- Les échanges sont d'ordre 2 dans le diacétate d'éthylène.

- Le bromure de méthyle cyclohexane n'est pas aromatique et donne les mêmes valeurs que celles trouvées pour le bromure d'isopropyle dans le même solvant. Quand le cycle devient aromatique (bromure de benzyle) il y a une baisse de 5 kcal/mol. dans l'énergie d'activation tandis que A reste inchangé.

L'effet marquant de l'accumulation des groupes nitrés, est le grand accroissement de A et une petite augmentation de l'énergie d'activation. Les groupes nitrés et cyanés diminuent l'effet de masque électrostatique dû aux électrons π .

Enfin, nous remarquerons (34) que l'ordre des vitesses pour l'halogénure minéral s'établit comme suit :



VII - ECHANGES ISOTOPIQUES DANS LA SERIE ALICYCLIQUE (21)

Dans cette série, les échanges I^*Na et iodures de cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclopentadécyle, sont étudiés. Chaque réaction a un ordre 2 dans l'éthanol absolu.

L'iodure de cyclohexyle se distingue très nettement des autres iodures organiques par son énergie d'activation beaucoup plus forte (25 kcal/mol. au lieu d'environ 21 kcal/mol.). L'extension de la stabilité du radical cyclohexyle par rapport aux autres iodures alicycliques, est donc évaluée à environ 4 kcal/mol. Pour toutes les iodures, sauf l'iodure de cyclopentyle il existe une relation linéaire entre $\log A$. et l'inverse du nombre d'atomes de carbone.

34 - Bither T.A., Sturtewant J.M., Thomas H.C. J.A.C.S. 1945, V.67 N°9 - p.1562.

Cette série d'études nous servira d'intermédiaire entre la série aliphatique et la série aromatique. En effet, toutes les études sur les iodures alicycliques passés en revue diffèrent peu - sauf l'iodure de cyclohexyle - des cinétiques étudiées dans la série aliphatique.

L'iodure du cyclohexyle avec son énergie d'activation de 25,6 kcal/mol. commence à faire entrevoir par son faible caractère d'aromaticité, que nous allons rencontrer dans la série aromatique des vitesses d'échanges faibles comparées à celles observées en série aliphatique.

VIII - ECHANGES EN SERIE AROMATIQUE -

En ce qui concerne les échanges du type $\text{Ar I} + \text{I}_2$ nous possédons très peu d'indications. Signalons seulement qu'il semble que l'iodobenzène échange plus rapidement avec l'iode que l'iodure d'éthyle. Ce résultat est l'inverse de l'ordre obtenu pour l'échange avec I^- .

Mr F. Kiefer a récemment développé une thèse dans laquelle il étudie de nombreuses cinétiques d'échanges de brome dans les systèmes (Br^- , bromure aromatique), dans l'éthanol et les polyéthylènes glycols. Il n'a mis en évidence que des réactions de 2^e ordre.

ECHANGES DU TYPE $\text{ArI} - \text{I}^-$ *

Nous avons entrepris dans cette série aromatique, l'étude de nombreux composés dérivés de l'iodobenzène, par substitution en ortho, para ou méta d'un hydrogène, soit par des groupes attractifs tels que NO_2 , CO_2H , soit par des groupes répulsifs tels que OH et CH_3 . Le but de nos études, était de comparer les différentes réactivités des iodures aromatiques vis à vis de leur échange avec un iodure minéral, c'est-à-dire, en fait, de comparer les mobilités de l'atome d'iode fixé directement sur un carbone du cycle aromatique.

Lorsque ce travail a été commencé, début 1950, nous ne savions absolument rien sur les échanges d'iode dans les systèmes (Iodure minéral, iodure aromatique). On savait seulement, qu'en dessous de 100° aucun échange n'avait jamais été observé. En effet, il ne faut pas oublier que dans un iodure aromatique, le carbone attaqué par l'ion I^{-} , lors de l'échange, est entouré d'un nuage électronique $\curvearrowright$ laissant difficilement approcher un ion négatif. D'autre part, la liaison C - I est très stable et possède une grande énergie de dissociation.

La plupart des études que nous avons entreprises sont effectuées dans un domaine de températures supérieur à 200°. Le fait de travailler à haute température, nécessitait l'obligation de travailler sous pression.

I) - MODE EXPERIMENTAL :

Le premier dispositif utilisé, fut le suivant :

Une petite ampoule de verre mince, d'une contenance de quelques cm³ (7 à 8) renfermant l'iodure minéral actif dans le solvant utilisé, est placée dans une plus grande ampoule (environ 20 cc) en verre pyrex, d'un diamètre d'environ 3 cm et d'une épaisseur de 3 mm. Cette grande ampoule présentait dans la partie inférieure des saillies internes de verre. Elle renfermait l'iodure organique dans le solvant et était scellée sous atmosphère d'azote. Le tout était placé dans une gaine d'aluminium et l'on interposait entre l'ampoule et les parois, du sable fin. Cette gaine était fermée par un bouchon fileté. On plaçait l'ensemble de l'appareil dans un bain à huile thermostatique (pouvant être stabilisé jusqu'à 300°). Après un certain temps, nécessaire pour que les contenus des ampoules aient atteint la température du bain, la gaine d'aluminium était soulevée et l'appareil était agité violemment, de manière que la petite ampoule vienne se briser sur les saillies de verre de la grande, ce qui permettait de déterminer avec exactitude, le temps de contact O des deux iodures.

Cette technique s'est avérée très délicate et dangereuse, Délicate, du fait que le bris de la petite ampoule était parfois très difficile à réaliser, vue la viscosité du solvant utilisé, et dangereuse par l'explosion fréquente de la grande ampoule, qui a même amenée une fois la rupture de la gaine protectrice.

Devant le danger présenté par cette technique, nous l'avons abandonnée et remplacée par celle des autoclaves. Ces autoclaves Prolabo en acier Inox. 18/8 ont une capacité de 12, 5 cc. Ils sont fermés à leur extrémité supérieure par un bouchon fileté creux, sur lequel vient s'adapter un autre bouchon fileté, qui assure l'étanchéité du système, par serrage sur le corps de l'appareil. (voir figure 6).

Figure 6



Autoclave "Prolabo"
de 12,5cc.

Du fait que nous savions qu'aucun échange ne se produisait à des températures inférieures à 100°, il n'y avait donc pas d'inconvénient à mélanger les iodures minéral et organique à la température ambiante, et de les introduire dans l'autoclave directement.

Nous utilisions généralement un volume de 10 cc. L'autoclave étant éprouvé à une pression de 750 kg/cm², avait une résistance bien supérieure aux pressions mises en jeu. Malgré tout, pour réduire celles-ci au minimum, nous avons choisi dans une première série d'expériences, un alcool à haut point d'ébullition comme solvant. Cet alcool devait avoir un point d'ébullition suffisamment élevé et ne pas être trop visqueux; enfin, il devait dissoudre facilement l'iodure de sodium. Nous avons primitivement pensé à utiliser l'alcool octylique normal, (T.E : 195°) mais nous l'avons éliminé pour la raison suivante :

Etant donné que le premier corps dont nous envisagions l'étude, était de l'iodobenzène, nous avons constaté qu'à toutes températures, la tension de vapeur de l'iodobenzène, était supérieure à celle de l-octanol. Ce fait nous gênait considérablement car, à haute température, la concentration réelle d'iodobenzène, en contact avec I^{Na}, pouvait être modifiée grandement.

C'est pourquoi, notre choix s'est fixé sur le 2-octanol (T.E : 179°), en raison de son insolubilité dans l'eau et de sa tension de vapeur plus grande que celle de l'iodobenzène. Nous avons rejeté comme solvant l'alcool éthylique, en raison de sa température critique relativement basse (243°). Un deuxième solvant utilisé est l'acétonitrile qui possède une basse tension de vapeur aux températures assez élevées.

Dans de nombreuses études, nous avons constaté des effets inhibiteurs très importants dus à l'oxygène. Dans ces cas nous avons utilisé la technique des ampoules scellées sous vide après dégazage : les mélanges réactionnels sont introduits dans une petite ampoule Pyrex, d'un diamètre de 1 cm. et d'une épaisseur de verre de 1 mm. A 10 cm. de son extrémité, elle présente un effilement et la partie supérieure est reliée à un rodage conique femelle N° 0. Ce rodage est fixé sur le rodage mâle correspondant, qui est solidaire d'un banc à vide. Sur ce

banc, 4 ampoules sont traitées simultanément. Chacune de ces ampoules est remplie aux $\frac{2}{3}$ de son volume total (environ 4cc) par les mélanges réactionnels. Le dégazage s'effectue sous vide par solidification et réchauffage simultanés des solutions.

En fin d'opération, les ampoules sont scellées sur leur partie étirée.

Les ampoules ainsi préparées sont introduites chacune dans un autoclave. Pour compenser les pressions internes sur les parois de l'ampoule, quelques cm³ de même solvant que celui utilisé dans l'échange, sont introduits dans l'autoclave. Ce dernier est alors fermé et placé dans le bain à huile thermostatique. (Ce bain renferme une huile à haut point d'inflammabilité, fournie par la Société Esso Standard. Nous utilisons soit l'A.T.L. 300, soit le cylessa 300).

Lorsque le temps d'échange est terminé, l'autoclave est retiré du bain huileux et refroidi rapidement par un courant d'eau froide. Il est ensuite ouvert et l'on brise l'extrémité effilée de l'ampoule. Le contenu de celle-ci est traité ultérieurement.

2) - TECHNIQUES DE SEPARATION DES IODURES -

Lorsque le solvant est l'acétonitrile, le mélange réactionnel est dilué après échange par environ 5 cc d'alcool auxquels sont ajoutés 10 cc d'une solution de nitrate d'argent alcoolique saturée. Dans ces conditions, on précipite l'iodure d'argent provenant de l'iodure de sodium; il est ensuite filtré sur Buchner. Le filtrat est traité par 5 cc de potasse alcoolique de manière à éliminer le nitrate d'argent en excès par précipitation de l'oxyde d'argent. Ce dernier est filtré sous vide. Le filtrat est additionné de son volume d'eau. Dans un grand tube à essais, quelques grammes d'amalgame de sodium à 1 % sont ajoutés à la solution contenant l'iodure organique en milieu potassique. On effectue la réduction pendant 3 heures au reflux à 80°. L'hydrogène naissant, réduit l'iodure aromatique qui passe finalement sous forme d'iodure minéral. Après réduction, l'excès d'amalgame de sodium est éliminé par filtration,

et le filtrat est amené à $p_H 1$ par de l'acide nitrique. Pour précipiter l'iodure d'argent provenant de l'iodure aromatique, 10 cc de $NO_3 Ag$ alcoolique sont ajoutés. Cet iodure d'argent est filtré sur papier Durieux de 40 mm.

Tous les précipités de $I Ag$ sont lavés abondamment à l'eau et à l'alcool. Ils sont séchés et calcinés dans un creuset en porcelaine et traités ensuite pour la mesure au compteur de G.M. Lorsque le solvant utilisé est le 2-octanol, la technique que nous venons de décrire peut également s'appliquer, mais dans quelques cas nous avons utilisé le procédé suivant. Après échange, le mélange réactionnel est versé dans une ampoule à décanter renfermant 50 cc d'eau. Après agitation, on laisse décanter les deux phases. La phase aqueuse renferme la plus grande partie de l'iodure de sodium. Après 3 lavages à l'eau de la phase organique (renfermant l'iodure organique) cette dernière est additionnée de quelques cc. d'eau et d'un peu d'alcool pour homogénéiser. La réduction catalytique s'effectue alors comme précédemment. La phase aqueuse renfermant $I^{125}Na$ est traitée par une solution de $NO_3 Ag$ qui précipite $I^{125}Ag$.

Tous les précipités d'iodure d'argent subissent les mêmes traitements et sont mesurés dans les mêmes conditions. La détermination des concentrations moléculaires exactes des iodures minéraux et organiques, se fait par gravimétrie de $I Ag$ sur verre fritté N°4. Pour l'iodure aromatique, un volume connu de la solution le renfermant est prélevé et traité par l'amalgame de sodium selon la méthode décrite.

Nous étudierons systématiquement les échanges d'iode entre $I^{125}Na$ et l'iodobenzène, les o, p, m-nitroiodobenzènes, l'acide p-iodobenzoïque, les o-p et m-iodophénols, les o-p et m-iodotoluènes, le 2-nitro, 4-iodo toluène.

Toutes les études réalisées dans cette série, sont personnelles excepté celles des composés o,p et m-nitroiodobenzènes étudiés dans l'acétonitrile par Kristjanson et Winkler.

3) - ECHANGE I^*Na - Iodobenzène -

a) - DANS L'ACETONITRILE (35) - L'iode ^{131}I provenait de I^*Na Merck séché à 120° pendant plusieurs heures. (T.E. de l'iodobenzène : 189°). Le mélange réactionnel était contenu dans des tubes de Pyrex scellés. L'extraction et la séparation des iodures se fait par le mélange eau + benzène. Des expériences préliminaires dans le diacétate de glycol éthylénique montraient un échange entre $I Na$ et IC_6H_5 à des températures comprises entre 150 et 250° , mais le solvant était en même temps attaqué par l'iodure de sodium. L'éthanol et l'acétonitrile ne donnent pas de réactions avec INa dans les mêmes conditions de températures pendant 200 heures.

Les résultats de l'échange sont notés dans le tableau 2. A 238° , de l'iode libre était observé dans tous les échantillons, ainsi que de petites quantités de précipités noirs. Les résultats à 157° sont seulement approximatifs du fait du faible pourcentage d'échange. Une correction est appliquée dans le calcul des constantes de vitesses, en tenant compte du % de dissociation de $I Na$ dans l'acétonitrile, aux différentes concentrations utilisées.

TABLEAU 2

Température $^\circ C$	:	$10^4 k_1$ (h^{-1})
	:	
238	:	8,260
207	:	0,917
185	:	0,223

Les constantes de vitesses de premier ordre, calculées d'après l'hypothèse que la vitesse réactionnelle est indépendante de la concentration de l'iodure de sodium, semblent donner une meilleure représentation des faits expérimentaux que les constantes du second ordre. La variation avec la température des constantes du premier ordre donne une énergie d'activation de 25 kcal/mol. (Figure 7.). Une comparaison des constantes dans les mélanges réactionnels normaux avec des mélanges similaires auxquels de petites quantités d'iode étaient ajoutées montre que la présence d'iode accélère la réaction de 10 à 15 %. La présence d'eau (0,5 mg) la retarde ainsi que le sulfite de sodium jusqu'à 15 %. Ces résultats indiquent que la formation d'iode libre pendant la réaction, peut conduire à des valeurs du taux constant trop grandes. Cependant, aucune augmentation significative de k avec le temps n'est observée dans les expériences où de l'iode libre était formé, peut être du fait que cette quantité d'iode est trop petite pour produire un effet détectable. .

Cette réaction d'échange est d'ordre 1 par rapport à l'iodure aromatique et d'ordre 0 par rapport à INa.

Son énergie d'activation de 25 kcal/mol est associée avec le terme $\log A$. de l'équation d' Arrhénius qui prend la valeur :

$$\log A. (10^4) = 8.35$$

b) - DANS LE 2-OCTANOL - (37)

Les échanges sont exécutés en autoclaves inox de 12, 5cc. Les iodures sont séparés par différence de solubilité dans l'eau. Les résultats sont exposés dans le tableau 3. Nous avons vérifié que le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on enlève l'autoclave du bain et le moment où l'on commence la séparation n'a pas d'influence, c'est-à-dire, que l'échange est stoppé net par refroidissement rapide.

TABLEAU 3

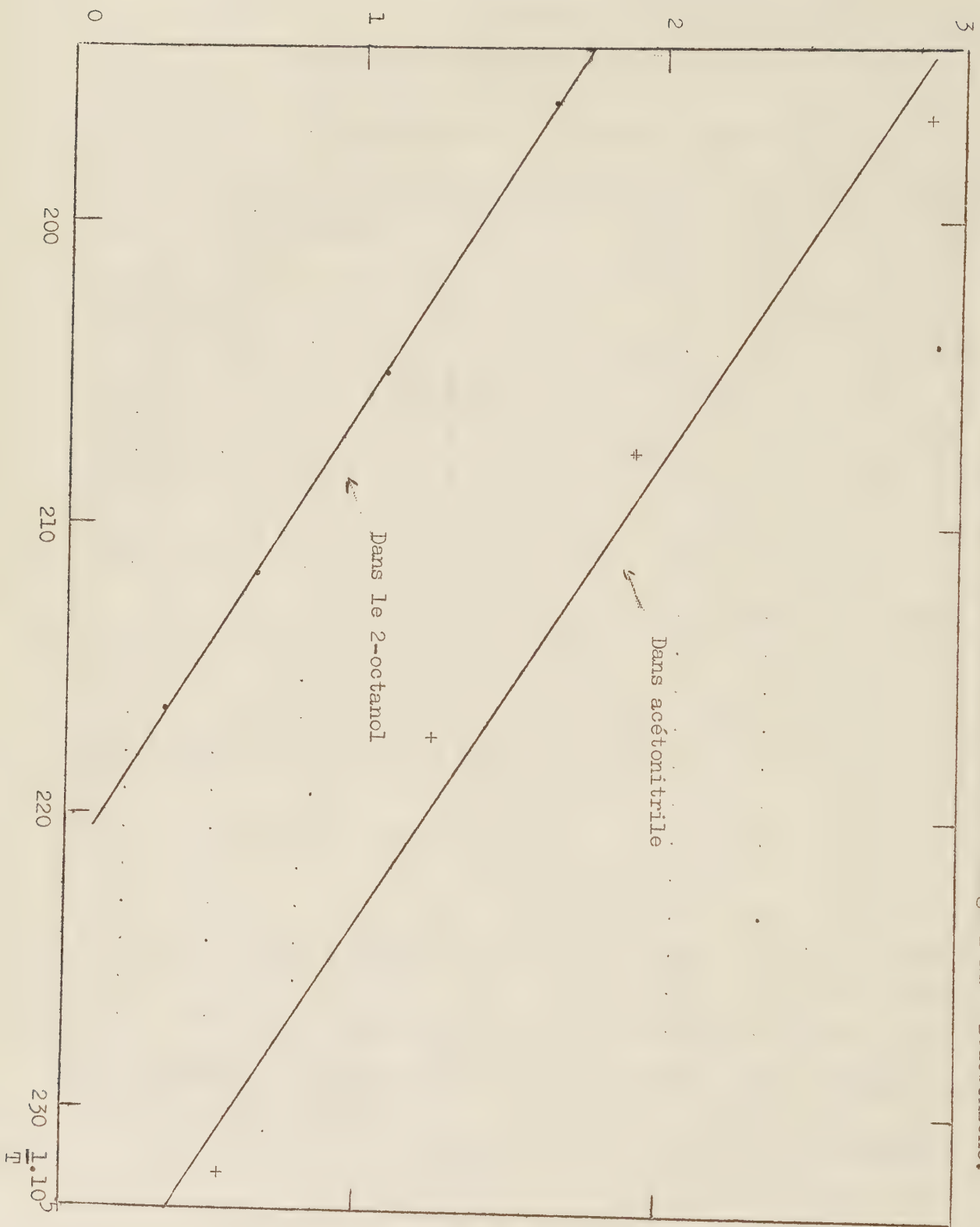
Echange I^*Na - IC_6H_5 dans le 2-octanol

Température °C	Temps de con- tact	$C_{I Na}$ en mmol/l	$C_{IC_6H_5}$ en mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg de $I^* Ag$			%	$10^4 k_{21}$ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	$10^5 k_1$ s ⁻¹
				I Na	IC_6H_5	Etalon			
240°	3 h	39.87	19.80	3710	1727	9007	56.5	12.9	5.16
240°	3 h	9.935	19.80	2153	2300	7504	100		
240°	3 h	79.570	19.80	1423	660	6608	52	7	5.70
240°	3 h	14.90	19.80	3755	2990	7225	90	61.4	9.20
240°	3 h	30	19.80	1768	929	3596	64.8	19.35	5.80
240°	3 h	4.967	19.80	3125	3630	19937	100		
240°	3 h	9.935	19.80	4082	2985	10637	83.7	67.5	6.80
240°	3 h	18.90	18.60	2305	2262	5338	99		
240°	3 h	18.90	18.60	2480	2125	5338	93		
240°	3 h	18.90	18.60	4854	330	5338	14.7*		
215°	5 h	10.025	21.175	3679	2823	6525	82.5	31	3.11
215°	5 h	40.05	21.175	2246	818	5597	46.7	5.7	2.28
215°	10 h	20.05	21.175	1886	1515	3955	89,1	14.9	2.98
200°	23 h	18.05	93.15	2115	1735	11385	96.8	3.74	0.675
200°	23 h	18.05	46.57	1539	1514	5194	99.5	5.58	1.01
200°	23 h	9.025	18.63	3738	3692	10945	99.5	13.06	1.18
188°	16 h30'	20.05	42.35	7510	1914	16527	51.6	1.953	0.391
188°	16 h30'	20.05	42.35	5480	1550	9891	55.25	2.167	0.434
186°	16 h	20.05	93.15	6308	2036	16527	73	2.01	0.405

* Laine de verre introduite dans le milieu réactionnel.

Figure 7.

Détermination de l'énergie d'activation dans l'échange I^{Na} - Iodobenzène.



Les activités spécifiques des constituants, séparés immédiatement après la fin de l'échange où après plusieurs heures, sont strictement identiques. L'introduction de laine de verre dans le milieu réactionnel ralentit considérablement la vitesse d'échange. Nous avons repris quelques expériences d'échange dans l'acétonitrile (ordre 1) et nous avons constaté que l'augmentation de surface de paroi par introduction de laine de verre, stoppe complètement un échange complet dans les conditions normales. La figure 7 donne l'énergie d'activation calculée graphiquement avec des valeurs de k portant sur 60 déterminations individuelles. Il semble, comme le montre le tableau précédent que le processus d'échange soit d'ordre I (0 par rapport à (INa)). L'énergie d'activation correspond à 29.15 kcal/Mol. et $\log A. (10^4) = 12.15$. En portant $\log k/\sqrt{T}$ en fonction de $1/T$, l'énergie d'activation prend la valeur 29.9 kcal/mol.

4) - ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS ATTRACTIFS NO_2 ET CO_2H FIXES SUR LE NOYAU BENZENIQUE -

L'ECHANGE INa - p-iodonitrobenzène -

a) - DANS L'ACETONITRILE - (35) - Un mode spécial de séparation était employé pour le p-iodonitrobenzène. (T.F. : 171° - T.E. : 284°). Le contenu des tubes à réaction est transvasé dans un tube de centrifugeuse de 50 cc contenant 25 cc d'eau froide et refroidi de manière à ce que le p-iodonitrobenzène cristallise complètement. Le mélange est centrifugé, le liquide clair décanté et l'iodure d'argent provenant de l'iodure de sodium est précipité. Le p-iodonitrobenzène est lavé à l'eau jusqu'à disparition de réaction des halogènes. Il est réduit ensuite par hydrogénation catalytique.

Le tableau suivant indique clairement que la réaction est d'ordre total 2 (ordre 1 par rapport à chaque constituant).

Tableau 4

Température	:	$10^2 k_2$ l. mol. ⁻¹ h. ⁻¹
238	:	153
207	:	18,5
185	:	4,05
157	:	0,64

La droite d'Arrhénius correspond à une énergie d'activation de 33,5 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 14.93$.

Nous avons repris cette étude canadienne en vue de vérifier si nos résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes étaient en accord avec ceux de Kristjanson et Winkler.

Le p-iodonitrobenzène a été synthétisé de la façon suivante : dans un ballon à 3 tubulures muni d'une ampoule à brome, on place 1,2 g d'iodobenzène (environ 4 cc). Le ballon est refroidi par de la glace; dans l'ampoule à brome : 11 cc de NO_3H ($D = 1.42$) et 11 cc de SO_4H_2 ($D : 1.84$) sont introduits. Ce mélange coule goutte à goutte, en agitant avec un agitateur magnétique, la température étant maintenue à 0°. Après une heure d'agitation, le mélange est versé sur de la glace pilée et on lave plusieurs fois le produit solide à l'eau. Après redissolution dans de l'alcool chaud une filtration est faite vers 55°. L'isomère ortho (T.F. : 49°) et le méta (T.F. : 36°) sont liquides à cette température. Le solide blanc restant est recristallisé dans l'alcool (T.F. théorique 171°5 - T.F. observée 172°). Les études cinétiques sont faites directement en autoclaves. Après échange, une coloration jaune est observée due probablement à la libération d'un peu d'iode libre.

TABLEAU 5

Echange $I^{\#}Na$ - p-IC₆H₄NO₂ - CH₃CN. en autoclaves.

Tempé- rature °C	Temps de con- tact	C _{INA} en mmol/l	C _{p.IC₆- H₄NO₂ en² mmol/l}	Activité en c/mn sur 10 mg de I [#] Ag			%	10 ⁵ k ₂ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁵ k ₁ s ⁻¹
				INA.	I. org.	Etalon			
240°	30'	24.64	20.75	4387	95	4513	3.93	47.8	1.18
240°	1 h	24.64	20.75	4106	180	4513	7.5	47.8	1.18
240° ^{II}	1 h	123.2	20.75	4581	705	4513	17.52	37.3	4.59
240°	1 h	61.6	20.75	841	69	912	10.70	38.4	2.37
240°	1 h	24.64	10.375	838	35	912	5.83	48.3	1.19
								M.43.9	
240° ^{II}	2 h	57.3	20.1	3670	478	3911	16	45.4	
240° ^{II}	2 h	57.3	20.1	3605	826	3911	28		
240° ^{III}	2 h	57.3	20.1	3820	518	3911	17.5		
240°	4 h	38.2	40.2	3376	1165	4826	51.9	63.5	
240° ^{II}	4 h	38.2	40.2	3624	1207	4826	50.6		
240°	4 h	38.2	40.2	3721	840	4826	37.5	41.5	
240° ^{III}	2 h	38.2	40.2	2011	862	3505	60.6		

① Teinte jaune après échange, observée sur le mélange.

② Introduction de laine de verre dans le milieu réactionnel.

③ Introduction de tournure d'acier inoxydable dans le milieu réactionnel.

Nous retrouvons dans nos propres expériences à 240°, l'ordre 2 déjà signalé. La valeur de $k_2 (10^4)$ est de 43.9 en $\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond à 158,3 en $k_2 (10^2) \text{l.mol}^{-1} \text{h}^{-1}$. Rappelons qu'à 238°, les canadiens donnaient pour valeur de $k_2 (10^2)$ en $\text{l.mol}^{-1} \text{h}^{-1}$: 153. Nous avons donc reproduit exactement les résultats des auteurs étrangers bien que nos conditions expérimentales soient différentes. Il semble donc qu'il n'y ait pas de catalyse hétérogène par la paroi d'acier inoxydable polie. Par contre, le dernier résultat du tableau montre qu'une catalyse très importante se produit si l'on introduit de la tournure d'acier inox, (exactement le même acier que celui des autoclaves) présentant de nombreuses aspérités. En effet, dans ces conditions, nous obtenons un échange de 60 % en 2 h, alors que dans les conditions normales, nous avons un échange de 50 % en 4 h. L'introduction de laine de verre ralentit un peu (20 %) la vitesse de réaction dans les conditions normales.

b) - DANS LE 2-OCTANOL - (38)

Nous avons effectué dans ce solvant de nombreux essais. L'étude est faite directement en autoclave. On fait passer dans les solutions de chaque iodure un courant d'azote pendant quelques minutes pour empêcher l'influence éventuelle de l'oxygène dissous. Cet échange est également d'ordre 1 total ($R = k a^1 b^0$).

Les résultats sont résumés dans le tableau 6 :

L'échange est donc d'ordre 2 dans l'acétonitrile et d'ordre I dans le 2 - octanol. Le seul fait de changer de solvant modifie totalement le mécanisme de la réaction d'échange isotopique. Dans l'octanol, l'échange est influencé par la présence de la laine de verre : la vitesse d'échange est considérablement ralentie.

Température °C	Temps de con- tact	Con- cen- tra- tion I Na en mmol/l	Conc. IC ₆ H ₄ NO ₂ en mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg de I Ag venant de			%	10 ⁵ k ₂ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁵ k ₁ s ⁻¹
				I Na	IC ₆ H ₄ NO ₂	Etalon			
236°	2 h	6.75	11.80	3860	511	6080	29.1	256.5	1.735
	2 h	13.52	11.80	4480	1209	6080	40.8	288	3.89
	2 h	27.04	11.80	5270	655	6080	16.95	65.7	1.78
	2 h	67.60	11.80	5959	528	6080	10.22	18.5	1.25
									2.164

229°	→	1,130
221°	→	0,835
207°	→	0,555
187°	→	0,0403

On notera que cet échange d'ordre 1 ne donne pas une valeur de l'énergie d'activation bien déterminée (proche de 37 kcal/mol. (log A (10⁴) = 15.7) car les points correspondants aux valeurs de k₁ semblent mal conciliables avec la droite d'Arrhénius.

ECHANGE I Na - Orthoiodonitrobenzène -

a) - dans l'acétonitrile - (35) O-iodonitrobenzène : T F : 51°
T E : 284°.

Tableau 7

Température	10 ² k ₂ l. mol ⁻¹ h ⁻¹
238	457,5
207	81,1
185	23,03
157	5,6

Ordre de réaction 2. L'énergie d'activation est de 29 kcal/mol.
et log A (10⁴) = 14.59.

Nous avons repris l'étude de cet échange, et nous avons synthétisé l'orthoiodonitrobenzène de la façon suivante :

A 7 g d'o-nitraniline, 25 g de glace, 25 cc d'eau, et 3 cc, 25 de SO_4H_2 sont ajoutés. En agitant à 0° , on verse lentement 3 g,6 de $\text{NO}_2\text{Na}/7\text{cc},5$ eau. Après 1/2 heure, 1 cc de SO_4H_2 est ajouté. Le mélange est versé ensuite dans 10 g de $\text{IK}/10$ cc d'eau. L'ensemble est chauffé au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. Le solide restant est dissous dans le chloroforme. Cette solution est lavée à l'hyposulfite de sodium; pour éliminer l'iode libre, et à l'eau. Le solvant est chassé et le solide distillé et recristallisé dans l'alcool. Le solide obtenu jaune fond à $50^\circ 5$.

L'étude a été réalisée par mélanges directs en autoclaves. Le tableau 8 montre que les constantes de vitesse d'ordre 2 sont plus grandes que celles observées par Kristjanson et Winkler. L'introduction de laine de verre modifie la vitesse d'échange en fonction de la température. A 265° et 243° , on constate un ralentissement, tandis qu'à 203° et 184° il y a une accélération très nette,

Tableau 8

Température $^\circ\text{C}$	$10^2 k_2 \text{ l.mol.}^{-1} \text{ h}^{-1}$
265	3420
243	1140
203	248
184	91

Echange $\text{I}^{\text{Na}} - \text{O-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ dans CH_3CN

$\text{C}_{\text{INa}} = 19.1 \text{ mmol/l.}$

$\text{C}_{\text{O-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2} = 17.1 \text{ mmol/l.}$

Pour les temps de contact longs à 203° et 184°, une légère coloration jaune des solutions après échange est observée. La présence de laine de verre atténue toujours cette petite libération d'iode. L'énergie d'activation est de 22 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 10.9$. Les vitesses de réactions obtenues dans nos expériences sont environ 3 fois plus grandes que celles de Kristjanson et Winkler.

b) - Dans le 2-octanol - La technique expérimentale est identique à celle utilisée dans l'acétonitrile, en autoclaves.

Tableau 9

Tempé- ra- ture °C	Temps con- tact	C _{I^{Na}} en mmol/l	C _{Io} mmol/l	Activités en c/mn sur 10 mg IAg			% Echange	10 ⁴ k ₂ l.mol. s ⁻¹	10 ⁴ k ₁ s ⁻¹ laine de verre
				I Na	Io	Etalon			
226°									0,7661
210°	2 h	15.4	17.9	4589	772	6349	30.4	15.17	0.2335
210°	2 h	30.8	17.9	5400	1538	6349	38.6	13.9	0.427
210°	2 h	77	17.9	6041	938	6349	18.47	3	0.231
210°	2 h	15.4	89.5	1546	781	6349	87.5	27.5	0.424
									M. 0.329
175°									0,0470
179°									0,0753
191°									0,1160

L'échange I^{Na} - Ortho nitroiodobenzène dans le 2 - octanol est d'ordre 1 total. Son énergie d'activation est de 20.8 kcal/mol. et le terme $\log. A (10^4) = 8.86$. Ainsi, nous retrouvons pour cet échange les différences déjà observées dans le système I Na-p. iodonitrobenzène, c'est-à-dire, que l'ordre est 2 dans l'acétonitrile et 1 dans le 2-octanol. Bien que les

mécanismes réactionnels soient différents dans les deux cas, nous retrouvons l'ordre des réactivités dans chaque solvant. Si nous choisissons par exemple, une température arbitraire de 210°, les constantes de vitesses se répartissent ainsi :

$$\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad (\text{CH}_3\text{CN}) \quad 10^4 k_2 = 0.666 \quad 1.\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{O-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad (\text{CH}_3\text{CN}) \quad 10^4 k'_2 = 2.775 \quad 1.\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_2/k_2 = 4.16$$

$$\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad (2\text{-octanol}) \quad 10^4 k''_1 = 0.0525 \quad \text{s}^{-1}$$

$$\text{O-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad (2\text{-octanol}) \quad 10^4 k'''_1 = 0.288 \quad \text{s}^{-1}$$

$$k'''_1/k''_1 = 5.5$$

Ceci montre que les vitesses relatives ortho-para sont à peu près équivalentes dans chaque solvant. On notera que dans l'acétonitrile, les énergies d'activation des ortho et para-iodonitrobenzènes sont directement liées à la réactivité de ces deux corps, puisque les termes $\log A$ sont à peu près égaux (14.93 et 14.59). Dans ce cas seulement les énergies d'activation sont assimilables aux barrières de potentiel.

ECHANGE I Na-m-nitroiodobenzène -

a) - Dans l'acétonitrile (35)

(m-nitroiodobenzène T F : 37° T E : 280°). Les études sont réalisées en opérant en tubes scellés.

Tableau : 10

Température °C	$10^4 k_1 \text{ h}^{-1}$
238	33,8
207	4,4
185	1,28
157	0,28

Les valeurs à 238° sont entachées d'erreurs par des réactions secondaires qui produisent une quantité appréciable d'iode libre ainsi que des traces de précipités noirs. Les constantes de premier ordre montrent un accord meilleur que les constantes d'ordre 2, pour des concentrations variantes des corps en présence. L'énergie d'activation est de 26 kcal/mol. et $\log A. (10^4) = 9.06$.

b) - Dans le 2-octanol -

Tableau 11

$I^{-*}Na$ - M - iodonitrobenzène / 2-octanol.

Température	Temps contact	$C_{I^{-*}Na}$ en mmol/l	$C_{M.I.N}$ B. en mmol/l	Activité sur 10 mg de I Ag en c/mn			%	$10^4 k_2$ l.mol. ⁻¹ s ⁻¹	$10^4 k_1$ s ⁻¹
				INa	I O	Etalon			

246° → 1,078

230°5	2 h	15.67	19.13	3418	1599	5692	66.1	43.1	0.675
230°5	2 h	31.34	19.13	4313	2099	5692	60.5	25.6	0.802
230°5	2 h	62.68	19.13	5042	1242	5692	31.1	6.32	0.396
230°5	2 h	125.36	19.13	5028	1131	5692	25.1	2.79	0.35
									<u>M : 0.555</u>

221°5 → 0,4495

210° → 0,0805

Pour faire cette étude, nous avons synthétisé le m-nitroiodobenzène en utilisant la même méthode que pour le dérivé ortho, en partant de métanitraniline.

L'étude est réalisée directement en autoclaves. Le tableau 11 résume les résultats entre 210° et 246°. Nous avons observé quelquefois, de petites libérations d'iode libre. L'échange est d'ordre 1 total (0 par rapport à $[I Na]$), l'énergie d'activation de 30,3 kcal/mol et $\log A. (10^4) = 12.88$. A 210°, la vitesse est beaucoup plus grande dans le 2-octanol que dans l'acétonitrile.

En résumé, le groupement attractif NO_2 a des influences très nettes suivant sa position sur le noyau. Dans l'acétonitrile, les dérivés ortho et para-nitrés de l'iodobenzène imposent l'ordre 2. Le dérivé méta donne l'ordre 1 comme l'iodobenzène. Dans le 2-octanol tous les dérivés donnent une réaction de premier ordre.

ECHANGE I Na - ACIDE PARAIODOBENZOÏQUE -

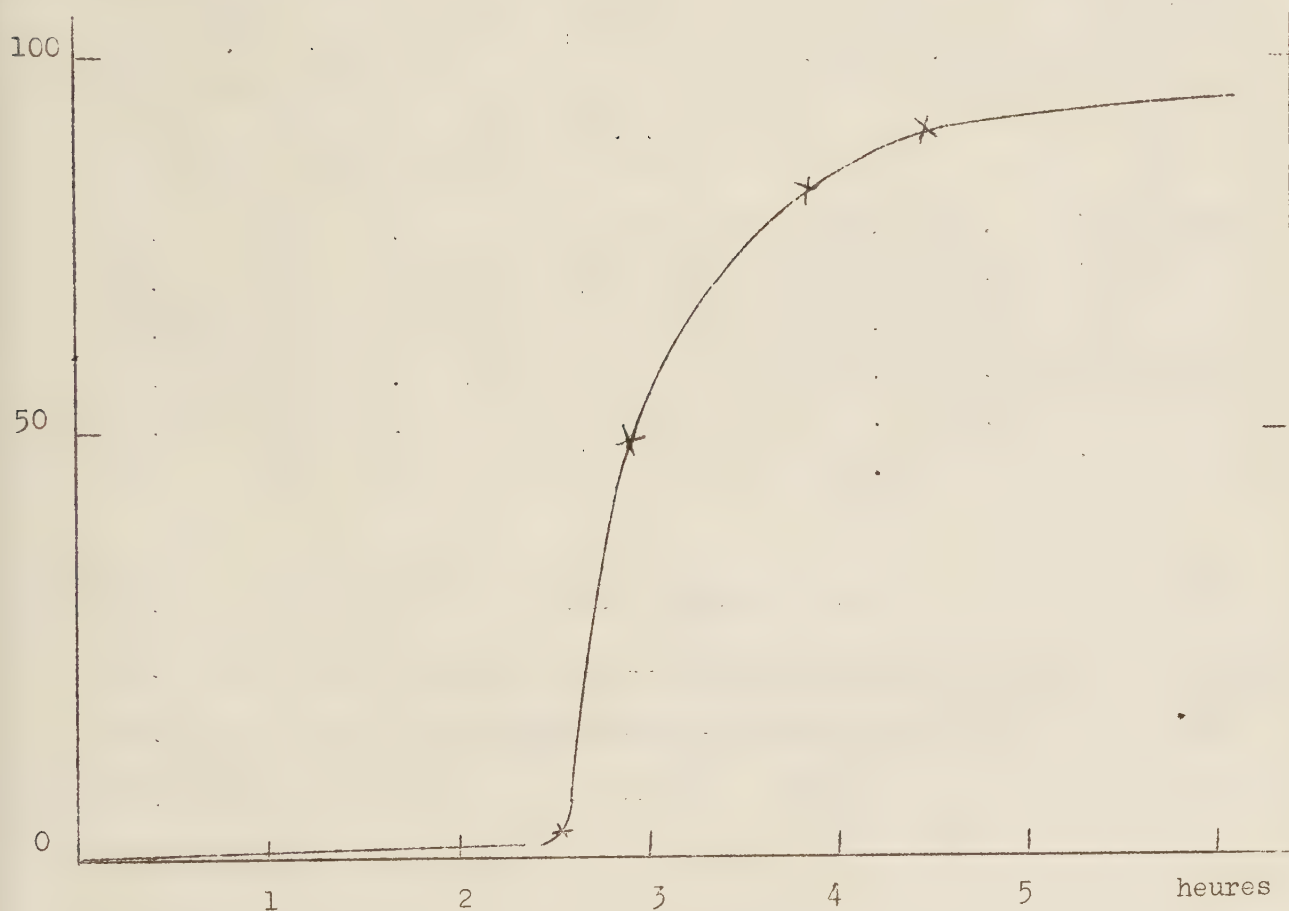
Cet échange n'a été étudié que partiellement dans l'acétonitrile (dans le 2-octanol, il y a estérification de l'acide paraiodobenzoïque).

L'acide paraiodobenzoïque est obtenu par oxydation lente de la paraiodobenzaldéhyde. Nous avons obtenu un corps blanc de point de fusion 269°. Nous avons vérifié que l'acide paraiodobenzoïque est stable en présence d'acide nitrique ($p_{H.1}$) et de nitrate d'argent. La méthode de séparation classique des iodures, dans l'acétonitrile, est adoptée. La courbe de la figure 8 (étude en autoclaves) montre l'existence d'une période d'induction très nette, peu différente de 2 h 30 à 231°.

Nous avons attribué cette période d'induction à la présence d'air dans les solutions. Cependant, certaines expériences en tubes scellés contenant des solutions dégazées, montrent que si le phénomène intervient pour créer cette période d'induction, il n'est pas seul. D'autre part, vu la faible solubilité de l'acide p-iodobenzoïque dans l'acétonitrile, nous n'avons pas poursuivi plus loin cette étude.

Figure 8

% Echange



5) - INFLUENCE DES GROUPEMENTS REPULSIFS OH et CH₃ FIXES SUR LE

NOYAU BENZENIQUE -

ECHANGE INa - para-iodophénol - (39)

a) - Dans l'acétonitrile -

TABLEAU 12

Tempé- ré- ture	Temps de con- tact	C _{INa} en mmol/l.	C _{P.I.P.} en mmol/l.	Activité en c/mn sur 10 mg de I [*] Ag provenant de :			%	Echange s ⁻¹ cor- rigé	10 ⁴ k ₂	10 ⁴ k ₁
				I Na	P.I.P	Etalon			l.mol. ⁻¹ . s ⁻¹	s ⁻¹
203°	20'	19.15	19.12	2043	1374	3393	80.5	<u>374</u>	6.66	
	40'	19.15	19.12	1854	1668	3393	94.8	<u>346</u>	6.15	
	20'	95.75	19.12	3035	2906	3393	96	<u>324</u>	22.3	
200°	15'	9.575	19.12	1837	566	3279	57.2	<u>340</u>	3.14	
	15'	38.30	19.12	2205	1644	3279	81.5	<u>375</u>	12.50	
	15'	67	19.12	2402	1712	3279	76.1	232	1.24	

184°	→	63,80
167°	→	22,28
145°	→	8,207
130°	→	2,235

Le p-iodophénol utilisé a été en partie synthétisé au laboratoire à partir du para-aminophénol, par diazotation et ioduration. Le produit obtenu fond à $93.5 - 94^{\circ}$.

Les substances en présence sont mélangées directement dans les autoclaves. L'échange est sous la dépendance d'une réaction du 2ème ordre (ordre 1 pour chaque constituant). La présence de laine de verre accélère la vitesse de réaction. L'énergie d'activation expérimentale est de 23.300 cal/mol. et $\log A. (10^4) = 12,93$. La présence de 0,7 mg d'iode libre dans le milieu réactionnel n'a aucune influence sur la vitesse. A des températures supérieures à 200° , il semble que l'échange tend à devenir d'ordre total 1. Mais à ces températures, la vitesse est trop grande pour obtenir des constantes exactes et certaines décompositions (brunissement des solutions) se produisent alors.

Dans les dérivés p-substitués de l'iodobenzène, soit par un groupe attractif comme NO_2 , soit par un groupe répulsif tel que OH, l'ordre d'échange ne varie pas : ce sont des réactions du 2ème ordre. A 210° (valeur extrapolée) le p-iodophénol est plus réactif que le p-nitro-iodobenzène.

b) - Dans le 2-octanol (40) -

La séparation des iodures se fait par différences de solubilité dans l'eau. Les substances en présence sont mélangées à froid dans les autoclaves.

Tableau 13

I^*Na . $I - C_6H_4 - OH$ / 2-octanol

Température °C	Temps de contact	C_{I^*Na} en mmol/l	$C_{P-I.P.}$ en mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg de I Ag			%	$10^5 k_2$ l.mol ⁻¹ . s ⁻¹	$10^5 k_1$ s ⁻¹
				I^*Na	P.I.P.	Etalon			
230°5	3 h	17.3	19.5	2325	1012	3350	62.2	245	4.23
230°5	3 h	37.3	19.55	1477	509	3350	44.6	96	3.57
235°	3 h	56.93	19.55	939	324	3585	10.6	64.5	3.67
231°	3 h	96.93	19.55	641	204	3585	35.9	35.5	<u>3.44</u>

M:3.73

215°	→	1,515
200°	→	0,720
192°	→	0,459

L'échange est d'ordre 1 total (0 pour $[I Na]$), l'énergie d'activation de 25450 cal/mol. et $\log A (10^4) = 10.22$.

ECHANGE I Na - O-iodophénol -

a) - Dans l'acétonitrile (41) - T.F. : 43° (pour O-iodophénol). Les corps utilisés sont également mélangés à froid en autoclaves.

Tableau 14

Température °C	Temps de contact	C _{I Na} en mmol/l	C _{O-I.P} en mmol/l	Activité en c/mn. sur 10 mg de I Ag			%	10 ⁴ k ₂ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁴ k ₁ s ⁻¹
				I Na	O.I.P.	Etalon			

172° → 57,3

162° → 30

150°	2 h	10.55	20.25	10262	660	13209	16.72	8.60	0.0875
150°	2 h	21.10	20.25	9474	1725	13209	30.40	12.97	0.2570
150°	2 h	52.80	20.25	10488	4030	13209	46.25	13.90	0.6320
150°	2 h	105.50	20.25	11754	8060	13209	72.10	19.60	1.490
								M:13.76	

140° → 6,25

L'échange I Na - o.iiodophénol dans l'acétonitrile est une réaction d'ordre 2. Son énergie d'activation a la valeur : 23600 cal/mol et $\log A (10^4) = 13.32$.

Les échanges avec les ortho et para-iodophénols sont d'ordre 2. Leurs énergies d'activation sont presque égales et la différence de vitesse réactionnelle semble jouer uniquement sur le terme $\log A$.

(pour le p.iiodophénol $\log (A 10^4) = 12.93$

(" o.iiodophénol " " = 13.32

A 210° 10⁴ k. (l.mol⁻¹. s⁻¹) dérivé para = 248

- ortho = 443

b) - Dans le 2 - octanol -

Cette étude n'a pu être réalisée car, à partir de 160° les décompositions de l'iodure organique sont très importantes et à des températures inférieures à 170°, la vitesse de réaction est trop faible pour que l'on puisse déterminer des constantes de vitesses qui aient un sens.

ECHANGE I Na- METAIODOPHENOL DANS L'ACETONITRILE -

Le méta-iodophénol a été synthétisé au laboratoire (T.F. = 38°). Après une série préliminaire d'essais réalisés en autoclaves donnant de très faibles vitesses réactionnelles, nous avons fait les échanges en ampoules scellées dégazées, en vue d'éviter la présence d'air pouvant créer une période d'induction.

L'échange semble être plutôt d'ordre 1 total. L'énergie d'activation calculée à partir des constantes d'ordre 1 est de 36,7 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 13.7$.

Nous pouvons comparer à 210° pour le m-iodophénol et pour le m-nitriodobenzène (qui sont des réactions du 1er ordre) les constantes de vitesse.

Pour m-iodophénol	$10^4 k_1 (s^{-1})$ à 210°C = 0.001445
" m-nitro-iodobenzène	" " " = 0.00200

L'énergie d'activation est beaucoup plus grande que pour le m-iodophénol (36700 cal/mol) que pour le m-nitro-iodobenzène (25000 cal/mol). Cependant cette différence est compensée par les termes $\log A$ de l'équation d'Arrhénius (9.06 pour le dérivé métanitré et 13.76 pour le dérivé m-hydroxylé).

Tableau 15

Température °C	Temps de contact	C _{I Na} mmol/l	C _{M.I.P} mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg I ⁺ Ag			%	10 ⁵ k ₂ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁵ k ₁ s ⁻¹
				I Na	M.I.P	Etalon			

269°	→	0,84
267°	→	1,11
260°5	→	0,33
250°	→	0,2288

239°	14h45'	156.24	34.26	6040	196	6328	3.92	0.682	<u>0.1065</u>
239°	14h45'	156.24	34.26	5300	283	6328	6.45	1.10	<u>0.171</u>
239°	15h15'	78.15	34.26	4715	192	5992	5.75	1.26	<u>0.0985</u>
239°	24h	39.06	34.26	2249	152	2218	11.95	2.30	<u>0.0900</u>
239°	24h	78.15	34.26	2266	146	2218	9	1.26	<u>0.0985</u>

Ainsi, il semble qu'il n'y ait pas d'influence de la nature du substituant sur l'ordre de la réaction d'échange, dans les dérivés nitrés et hydroxylés de l'iodobenzène. Dans les deux séries, nous trouvons une réaction d'ordre 2 pour les dérivés para et ortho, et une réaction du premier ordre pour le dérivé méta.

ECHANGE I Na - p-iodotoluène (39) - (T.F. du p.iodotoluène = 35°)

a) - Dans l'acétonitrile - Les premières expériences réalisées en autoclaves montraient la difficulté de reproductibilité des résultats. D'autre part, l'échange ne démarrait qu'après une certaine période d'induction et devenait ensuite très rapide. Les solutions étaient colorées en jaune après échange. La présence d'eau, ou de sulfite de sodium ne diminuait pas les vitesses de réaction. Nous avons alors étudié l'influence de la paroi, sur la vitesse de réaction, par adjonction de laine de verre, ou de tournure d'acier inoxydable.

La présence de laine de verre stoppe tout échange même après 24 heures de contact. La tournure d'acier catalyse la réaction. Nous avons fait divers essais pour tester la décomposition des produits en présence, pendant l'échange.

Le p-iodotoluène n'est pas décomposé durant l'échange, même en présence de tournure d'acier. Cette dernière est donc un catalyseur agissant physiquement et non chimiquement sur l'échange.

Il n'en est pas toujours ainsi puisque si l'or pulvérulent n'amène pas de décomposition, l'argent et surtout l'amiante platinée décomposent complètement le p-iodotoluène.

Pour essayer d'éliminer cette période d'induction d'échange, due probablement à la présence d'air, nous avons repris toute l'étude en ampoules scellées et dégazées. Les résultats sont résumés dans le tableau 16 pour la température 238°.

Tableau 16

Température °C	Temps de contact	Concentration du p- iodotoluène en mmol/l	Concentration de I Na en mmol/l	% Echange	$10^7 k_2$ $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^7 k_1$ s^{-1}
238°	19h	91.75	94	25.7	316	29.7
238°	19h	91.75	18.8	55.3	1140	21.4
237°	19h	36.70	150.5	11.2	155.7	23.4
237°	19h7'	91.75	48.8	14.38	193	9.4*
237°	40h25'	36.70	119.2	22.80	170	20.3

* : 25 % d'eau dans le mélange réactionnel sont introduits -

L'échange semble être d'ordre 1 (par rapport à l'iodure aromatique) et d'ordre 0 par rapport à l'iodure de sodium. Les résultats sont difficilement reproductibles. Ceci est probablement dû au mécanisme même de la réaction.

L'énergie d'activation est de 34 kcal/mol. et $\log A. (10^4) = 12.07$.

b) - dans le 2-octanol -(41)

Les premières expériences réalisées, directement en autoclaves, sont résumées ci-dessous.

Les résultats sont difficilement reproductibles. La laine de verre diminue la vitesse d'échange.

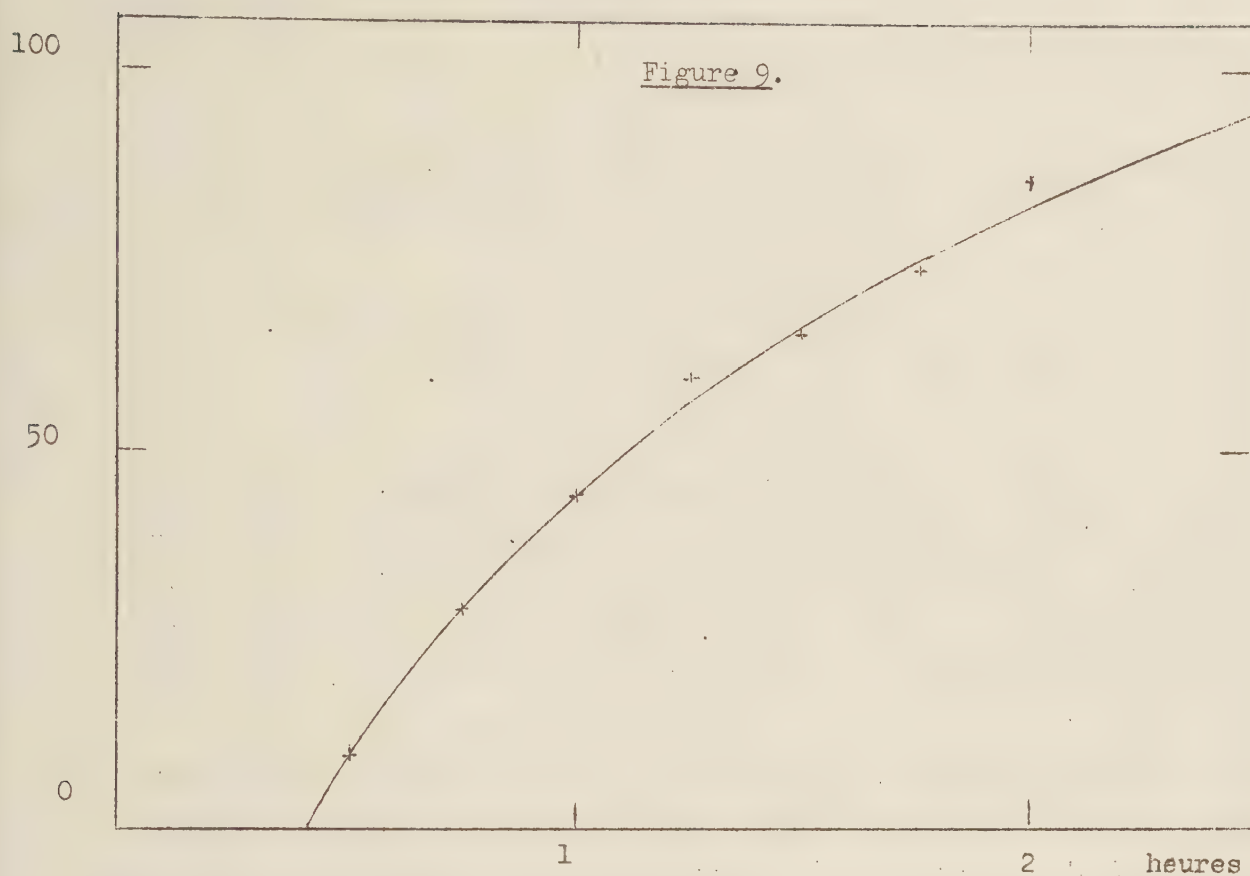
La courbe de la figure 9 montre une période d'induction très nette de l'ordre de 25 mn.

Tableau 17

Temps de contact	CI Na en mmol/l	C P.I.T en mmol/l	Activité sur 10 mg de I Ag provenant de :			Echange	$10^5 k_2$	$10^5 k_1$
			I Na	P.I.T.	Etalon		$\frac{l}{s} \cdot mol^{-1}$	s^{-1}
45'	15.74	19.84	3883	587	4487	28.7	352	5.94
1h15'	15.74	19.84	2750	1094	4487	60	572	9
1h15' (a)	15.74	19.84	3865	218	4532	<10		
1h	15.74	19.84	2943	616	4110	37.4	364	5.73
1h30'	15.74	19.84	2717	1176	4110	63.35	522.5	8.225
2h	15.74	19.84	1954	1771	4110	95.6		
1h45'	15.74	19.84	1630	779	2783	67.5	587	9.25
2h	15.74	19.84	1566	1066	2783	83	690	10.88
2h (a)	15.74	19.84	1531	49	1605	6.67		
1h	15.74	19.84	2204	181	2463	16.85		
1h	15.74	19.84	2066	427	2463	37.1	319.5	5.03
1h	15.74	19.84	1810	504	2463	46.65		

(a) De la laine de verre est mise dans le milieu réactionnel, avant l'échange.

% d'échange à 240°



Nous avons fait varier différents facteurs et l'on peut résumer ainsi nos résultats :

- La tournure d'acier inox. joue le rôle de catalyseur et augmente la vitesse d'échange.

- Pour des temps de contact courts, il ne semble pas y avoir de catalyse par la paroi métallique des autoclaves.

- En ampoule de verre Pyrex, la période d'induction persiste.

Nous avons pensé que cette période d'induction était due à un facteur chimique et non pas à la nature de l'échange. Or, en dehors des

produits réactionnels, il n'y a qu'un seul corps étranger : c'est l'air dissous dans le solvant, et présent à l'état gazeux dans le petit espace laissé pour l'expansion thermique.

Nous avons donc refait les courbes de % d'échange en fonction du temps :

- En ampoules scellées n'ayant pas subi de dégazage.
- En ampoules scellées dégazées sous vide.

Dans les résultats d'échanges sans dégazages, on constate la présence d'une période d'induction d'une heure. Dans toutes ces expériences, nous observons après échange un dépôt blanc d'iodure de Na, cristallisé sur les parois du tube. Pour voir si cet INa se déposait lors du refroidissement ou au contraire pendant l'échange, nous avons précipité l'IAg provenant de la partie solide cristallisée et mesuré son activité spécifique. Les résultats ci-dessous indiquent clairement que cet INa a exactement la même activité spécifique que celui resté en solution. C'est donc que cet INa cristallise au moment du refroidissement brutal sans cela son activité spécifique serait différente de celle de INa resté en solution.

Ce fait est très important car on pouvait avoir un doute dans toutes les expériences où un tel précipité était observé après refroidissement, ce qui aurait pu laisser supposer que les concentrations de INa se modifiaient au cours du temps d'échange, par cristallisation.

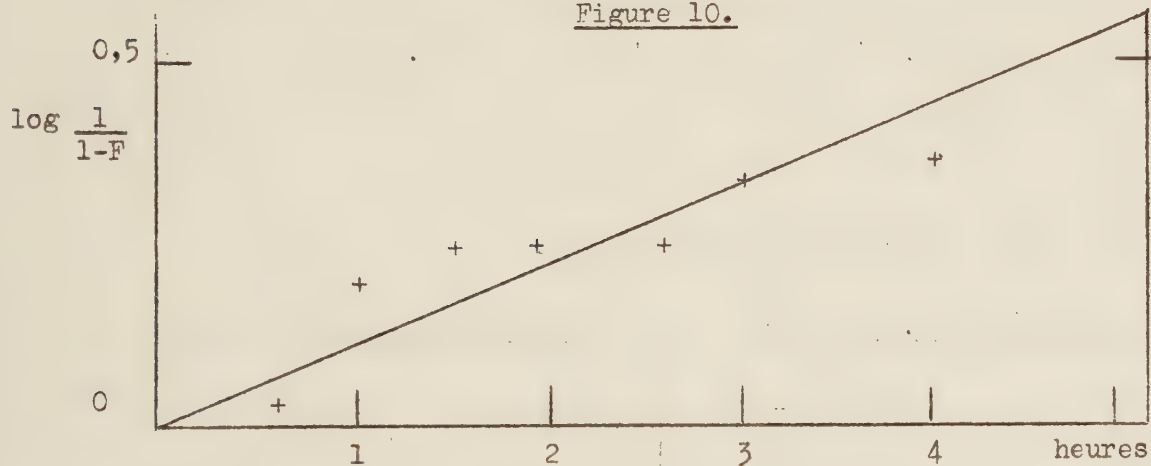
Température : 240° . 3,6 mg IAg/INa (provenant de I Na) : 2203 c/mn
(cristallisé)
3,6 mg IAg/INa (resté en solution) : 2207 c/mn.

Les résultats obtenus à partir de solutions dégazées avant échange sont donnés dans le tableau 18 et la courbe 10.

Tableau 18

Tempé- rature °C	Temps de contact	C _{INa.} en mmol/l	C _{P.I.T} en mmol/l	Activité spécifique en c/m ⁿ			% d'échan- ge
				I _{Ag} /I _{Na}	I _{Ag} /P.I.T	I _{Ag} /E _{ta.}	
239°	30'	83	96.5	2966	42	3214	3.2
239°	1h	83	96.5	3019	444	3214	27.2
239°	1h30	83	96.5	2321	540	2901	39.6
239°	2h30	83	96.5	2310	562	2901	41.1
239°	2h	83	96.5	4919	1161	6147	40.1
239°	3h	83	96.5	4394	1418	6147	50.75
239°	4h	83	96.5	4509	1522	6147	52.3
239°	13h10'	83	96.5	2526	2566	5268	100
239°	8h	83	96.5	2859	1495	4436	70.3

Figure 10.

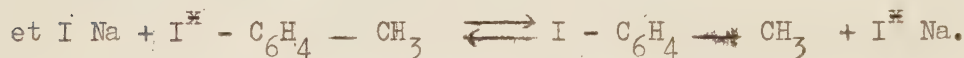
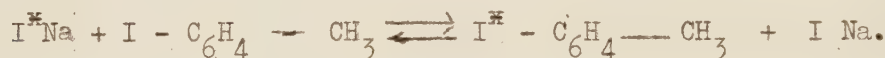


Les résultats à 239° (en ampoules scellées dégazées) indiquent clairement que la période d'induction de 1 heure observée dans les mêmes conditions expérimentales mais en présence d'air, est totalement supprimée.

L'air était donc bien responsable de la période d'induction.

L'effet se confirme d'ailleurs à d'autres températures.

L'échange a été étudié dans les deux sens, c'est-à-dire que dans le premier cas, c'est l'iodure de sodium qui est marqué, alors que dans le second cas, c'est le p-iodo-toluène



La synthèse du para-iodotoluène radioactif a été réalisée à partir de la paratoluidine. Le radioiode est introduit dans la molécule sous forme de radioiodure de potassium, lors de la réaction de $I^{*}K$ avec le composé diazoïque. L'échange est d'ordre 1 total. Il ne semble pas qu'il y ait de différences considérables entre les vitesses de réactions dans les deux sens.

Résumé des résultats : Tableau 19.

<u>Echange $I^{*}Na$ - p.iodotulène</u>		<u>Echange $I Na$-p.iodo I^{*} toluène</u>	
Température	$10^4 k_1 (s^{-1})$	Température	$10^4 k_1 (s^{-1})$
239°	0.295-0.150	240°	0.0855
228°	0.0646	229°	0.0581
219°	0.0570	220°	0.0775
208°	0.0329	216°	0.0593
		203°5	0.0122

La laine de verre ralentit beaucoup la vitesse d'échange.

L'énergie d'activation est de 28 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 11.2$.

Dans quelques expériences, nous avons regardé l'influence de l'activité mise en jeu dans l'échange. Pour certaines grosses activités spécifiques nous avons observé des ralentissements de vitesse réactionnelle d'échanges. Mais dans toutes les cinétiques signalées dans ce travail, les activités sont bien inférieures à celles provoquant de telles perturbations.

ECHANGE I Na - ORTHO-IODOTOLUENE - (T.E de l'o.iodotoluène = 211°)

a) - Dans l'acétonitrile -

Nous opérons directement en ampoules scellées renfermant des solutions dégazées pour éviter les effets éventuels de l'air dissous.

Tableau 20

Température °C	Temps de contact	C _I * Na en mmol/l	C _{OIT} en mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg I* Ag			Echange	10 ⁴ k ₂	10 ⁴ k ₁
				INa	O.I.T	Etalon		l.mol ⁻¹ s ⁻¹ corrigé	s ⁻¹ corrigé

215° → 0,00826

225° → 0,0158

234°	19h40	31	65.73	1477	220	2274	35.3	0.634-0.705	0.02185
234°	19h40	62	65.73	1747	203	2274	21.35	0.2645-0.331	0.02050
234°	19h40	124	65.73	2180	186	2274	12.49	0.789-0.1515	0.01870
234°	19h40	31.0	164.70	999	-	2274	66.50	0.789-0.876	0.02720

M:0,0220

248° → 0,0294

Cet échange d'ordre 1 total a une énergie d'activation de 20,7 kcal/mol. et $\log A (10^4) = 7.27$.

b) - Dans le 2 - octanol (41) -

En ampoules scellées dont le contenu a été dégazé.

Tableau 21

Tempé- rature °C	Temps de con- tact	C I Na en mmol/l	C O.I.T. en mmol/l	Activité en c/mn sur sur 10 mg de I [*] Ag			%	10 ⁴ k ₂ l.mol ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁴ k ₁ s ⁻¹
				I Na	O.I.T	Etalon			

254° $\longrightarrow$ 0,431

244°5	3h	147.5	38.4	674	198	661	34.40	2.1	<u>0.3095</u>
244°5	3h	73.7	38.4	587	157	661	35.70	3.64	<u>0.269</u>
244°5	5h	42.5	36.9	471	201	661	58.10	10.13	<u>0.431</u>

M:0.3365

240° $\longrightarrow$ 0,1293

229° $\longrightarrow$ 0,105

223° $\longrightarrow$ 0,050

Les expériences à 244°5 indiquent que la réaction est d'ordre 1 total (1 pour iodure organique, 0 pour I Na).

Les constantes d'ordre 1 utilisées sont :

à 254° $10^4 k_1 = 0.4310$

244°5 " = 0.3365

$$\text{à } 240^{\circ} \quad 10^4 k_1 = 0.1293$$

$$229^{\circ} \quad " \quad = 0.1050$$

$$223^{\circ} \quad " \quad = 0.050$$

L'énergie d'activation expérimentale prend la valeur de :
37.400 cal/mol. et $\log A. (10^4) = \underline{15.20}$.

On remarquera que les vitesses d'échanges avec des solutions non dégazées sont toujours inférieures à celles des solutions dégazées.

.. ECHANGE I Na- META-IODOTOLUENE (T.E. du m-iodotoluène : 204°)

a) dans l'acétonitrile ; le contenu des ampoules Pyrex est dégazé. Elles sont ensuite scellées sous vide.

Il n'a pas été possible de tirer de conclusions de cet échange. En effet, excepté à 251° où la réaction semble être d'ordre 1, l'ordre est très mal déterminé à toutes les autres températures. Nous sommes probablement dans un cas où dans le domaine de températures étudié, la réaction n'est ni d'ordre 1, ni d'ordre 2, mais doit posséder un ordre fractionnaire.

b) - Dans le 2-octanol (41)

Cette étude est faite également en ampoules scellées avec des solutions dégazées.

Tableau 22

Température °C	Temps de con- tact	C _{I Na} en mmol/l	C _{M.I.T} en mmol/l	Activité en c/mn sur 10 mg de I ¹²⁵ Ag prove- nant de :			%	10 ⁴ k ₂ l.mol ⁻¹ . s ⁻¹	10 ⁴ k ₁ s ⁻¹
				INa	M.I.T	Etalon			

248° → 0,1121

240°	24h	166.3	39.4	2845	815	3035	33.2	0.2265	0.03765
240°	24h	83.2	39.4	2436	917	3035	47	0.600	0.04992
240°	24h	41.6	39.4	1717	976	3035	72	1.817	0.07550

231° → 0,0425

208° → 0,0138

Cette réaction semble être également d'ordre 1 total. L'énergie d'activation est de 25.000 cal/mol. et $\log A (10^4) = \underline{9.545}$.

En résumé les échanges d'iode dans les iodotoluènes semblent tous être d'ordre 1 aussi bien dans l'acétonitrile (excepté le dérivé méta pour lequel l'ordre n'a pu être déterminé) que dans l'alcool octylique secondaire.

6) - INFLUENCE DE L'ADJONCTION D'UN GROUPE ATTRACTIF NO₂ ET D'UN GROUPE REPULSIF CH₃ SUR LE SQUELETTE IODOBENZENE -

Le corps étudié est le 3-nitro 4-iodotoluène -

Il faut se souvenir que dans l'acétonitrile l'échange avec l'o-nitro-iodobenzène est une réaction d'ordre 2. Par contre le p-iodotulène semble donner un ordre 1. On pouvait alors se demander quel serait le comportement d'une molécule possédant un groupe NO₂ et un groupe CH₃.

a) - Cette molécule est le 3-nitro 4-iodotoluène :

Ce corps a été synthétisé au laboratoire de la façon suivante :

La substance de base est le paraaminotoluène sur lequel on fait réagir l'anhydride acétique dans le benzène, au reflux pendant 2 heures :

Le corps obtenu est l'acétamino-paratoluidine (Temp. Fusion : 145°) sur lequel est versé de l'acide nitrique de manière à former le 3-nitro 4-aminotoluène. Cette addition est faite par portions de 1 g à 1,5 g d'acétaminoparatoluidine dans l'acide nitrique fumant (densité 1,45) en refroidissant de manière que la température soit comprise entre 30° et 40°.

Le produit est versé dans l'eau froide et essoré. Puis il est porté au reflux pendant 20 mn avec de la potasse alcoolique pour l'hydrolyse :

Le 3-nitro 4-amino, toluène est recristallisé dans l'alcool éthylique (Température de fusion : 115°).

Puis on effectue la diazotation classique par le mélange NO₂Na, SO₄H₂, à froid, suivie de la réaction sur I.K.

Le 3-nitro 4-iodotoluène obtenu est recristallisé dans l'alcool (Température fusion théorique : 55° pratique 54°).

b) - Résultats :

L'étude est réalisée en tubes Pyrex scellés après dégazage des solutions et la séparation se fait par la méthode classique dans l'acétonitrile.

Les résultats sont donnés dans le tableau 23 :

C _{I Na} en mmol/l	C _{I.O} en mmol/l	Temp. °C	Activité sur 10mg IAg en c/mn			Temps de con- tact	10 ⁴ k ₋₁ l.mol. s ⁻¹	10 ⁴ k ₂ l.mol. s ⁻¹	10 ⁴ k ₁ s ⁻¹	% Echange
			I [*] Na	I.O	Etalon					

230

→ C,608

66.5	48.4	213	5682	4365	10310	18h35				85.3
66.5	48.4	213	5702	4719	10134	19h50	} 2.37	} 2.96	0.197	89.2
66.5	48.4	213	6232	4538	10134	19h50				82.3
33.2	24.2	210	5285	3530	9133	15h40	4.77	5.3	0.176	78.7
66.4	24.2	210	7000	2209	9133	15h40	0.954	1.192	0.0793	38.7
99.6	24.2	210	7202	4160	9133	15h40	1.425	1.98	0.197	63.1
132.8	24.2	210	7940	4170	9133	15h40	0.946	1.48	0.1965	56.7

M:0.1898

191

→ 0,1447

156

→ 0,0563

Ce tableau montre nettement que l'échange est sous la dépendance d'une réaction d'ordre 1.

L'énergie d'activation est de 17160 cal/mol/ et log A (10⁴) = 7.24.

Ainsi, dans ce cas particulier, la réaction reste d'ordre 1.

La vitesse est beaucoup plus grande qu'avec le p-iodotoluène ou l'O-nitro-iodobenzène.

8) - Nous pouvons résumer tous nos résultats en série aromatique dans le tableau 24 :

Echange I^*Na et :	Solvant	Domaine de tem- pérature	Ordre total	Energie d'acti- vation en kcal/ mol.	Log A (10^4)	10^4 k à 210°C	Nature des substi- tuants
Iodobenzène	Acéton.	180°-238°	1	26	8.35	0.000392	NO_2
	2-octa.	200°-240°	1	29.15	12.58	0.235	
P-nitro-iodo benzène	Acéton.	180°-238°	2	33.5	14.93	0.6660	
	2-octa.	187°-240°	1	37.6	15.72	0.0525	
O-nitro-iodo benzène	Acéton.	180°-238°	2	29	14.59	2.775	
	2-octa.	175°-235°	1	20.8	8.86	0.288	
M-Nitro-iodo benzène	Acéton.	180°-238°	1	25	9.06	0.0020	OH
	2-octa.	210°-246°	1	30.3	12.88	0.1513	
P-iodophénol	Acéton.	150°-210°	2	23.3	12.93	248	
	2-octa.	200°-250°	1	24.6	10.22	0.126	
O-iodophénol	Acéton.	140°-172°	2	23.6	13.32	443	CH_3
M-iodophénol	Acéton.	240°-270°	1	36.7	13.76	0.001445	
P-iodotolu- ène	Acéton.	224°-260°	1	34	12.07	0.0005	
	2-octa.	200°-240°	1	28	11.20	0.347	
O-iodotolu- ène	Acéton.	216°-248°	1	20.72	7.27	0.00795	$NO_2 + CH_3$
	2-octa.	200°-240°	1	37.40	15.20	0.01780	
M-iodotolu- ène	Acéton. 2-octa.	200°-240°	indéf. 1	25.2	9.54	0.01422	
3 nitro-4- iodotoluène	Acéton.	156°-230°	1	17.16	7.24	0.302	
Iodure d'al- lyle-iodure d'éthyle	Ethanol	14°-41°	2	17.40	14.73	7.260.000	Résul.
	Acéton.	20°-50°	2	18.55	15.29	8.050.000	comp.

Acéton. = Acétonitrile

2-octa. = 2-octanol

Nous pouvons grouper d'une part les réactions d'ordre 2 et d'autre part, les réactions d'ordre 1 dans le tableau suivant :

Tableau 25

<u>Réactions d'ordre 2 dans l'acétonitrile</u>		à 210°C
	Energie d'activation (kcal/mol)	$10^4 k_2$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)
p-iodonitrobenzène	33.5	0.666
O-iodonitrobenzène	29	2.775
p-iodophénol	23.3	248
o-iodophénol	23.6	443

<u>Réactions d'ordre 1 dans l'acétonitrile</u>		à 210°C
		$10^4 k_1$ (s ⁻¹)
iodobenzène	26	0.000392
m-iodonitrobenzène	25	0.00200
m-iodophénol	36.7	0.001445
p-iodotoluène	34	0.00050
o-iodotoluène	20.7	0.00795
3-nitro-4-iodotoluène	17.16	0.302

Réactions d'ordre 1 dans le 2-octanol

iodobenzène	29.15	0.2350
p-iodonitrobenzène	37.60	0.0525
O-iodonitrobenzène	20.80	0.2880
m-iodonitrobenzène	30.30	0.1513
p-iodophénol	24.60	0.1260
p-iodotoluène	28	0.0347
O-iodotoluène	37.40	0.0178
m-iodotoluène	25.20	0.0142

IX - DISCUSSION GENERALE -

La comparaison de tous ces résultats n'est pas aisée. Mais nous pouvons en tirer quelques grandes lignes générales.

En série aliphatique, les échanges sont toujours relativement aisés puisqu'ils se produisent tous à des températures inférieures à 100° avec des vitesses appréciables. Les énergies d'activation sont presque toujours plus petites que 20 kcal/mol. et le fait le plus remarquable est que toutes les réactions sont du 2ème ordre dans les échanges du type $RI + I^-$ en phase liquide. Aucun effet de parois n'est observé.

Seul l'échange avec l'iodure de butyle tertiaire ne semble pas avoir un ordre très bien défini. L'iodure de cyclohexyle donnant une énergie d'activation d'environ 25 kcal/mol. commence à faire percevoir un caractère d'aromaticité.

Dans la série aromatique, les faits expérimentaux sont beaucoup plus difficiles à interpréter. Il faut noter avant tout que dans le 2-octanol, nous n'avons observé que des réactions du premier ordre. Des effets de parois sont détectés dans beaucoup d'échanges d'ordre 1 notamment et la présence d'air dans les milieux réactionnels crée des périodes d'induction très notables. Dans cette série, les réactions qui semblent du 2ème ordre sont l'exception. En effet, il n'y a que les dérivés ortho et para substitués du nitro-iodobenzène ou de l'iodophénol qui présentent ce caractère, le dérivé ortho semblant plus réactif que le dérivé para.

Dans les séries o, p, m-nitro-iodobenzènes, o,p,m-iodophénols, dans l'acétonitrile, les isomères ortho et para donnent des réactions d'échanges avec l'iodure de sodium, d'ordre 2, tandis que les isomères méta semblent donner des réactions d'ordre 1.

Ainsi, un substituant attractif tel que NO_2 a le même effet qu'un substituant répulsif tel que OH, sur l'ordre.

Cependant, tous les substituants répulsifs n'ont pas cet effet puisque les ortho et para-iodotoluènes sont d'ordre 1 dans le même solvant.

Dans une molécule aromatique telle que l'iodobenzène, l'effet de l'introduction d'un second substituant répulsif ou attractif entrera en compétition avec l'effet dû à l'halogène sur la distribution des densités électroniques.

Dans l'acétonitrile, si nous partons du squelette de base, l'iodobenzène, l'introduction d'un substituant répulsif NO_2 en méta ne modifie pas l'ordre et affecte peu l'énergie d'activation. Si le substituant est introduit en para ou en ortho, l'ordre est modifié et devient 2.

Les iodophénols sont beaucoup plus réactifs (pour les dérivés ortho et para) que les nitro-iodobenzènes. Leur vitesse d'échange peut être suivie dans un domaine de températures beaucoup plus bas. D'ailleurs il est possible qu'à hautes températures les échanges avec les iodophénols, ortho et para-substitués deviennent d'ordre 1, comme certains résultats, nous l'avaient laissé voir.

N'oublions pas que dans ces échanges le solvant intervient d'une façon mal connue. Nous pensons qu'il serait imprudent d'échafauder des théories sans tenir compte de ce fait. L'ensemble des faits observés doit nous inciter à une grande prudence quant aux interprétations à considérer.

Les réactions d'ordre 2 procèdent probablement par un mécanisme rappelant l'inversion du type Walden, avec formation d'un complexe intermédiaire.

L'interprétation des autres cas est bien plus délicate. L'apparition de l'ordre un total est sans doute la conséquence d'un processus "monomoléculaire" lent, jouant le rôle de "rate determining process".

L'existence de périodes d'induction dues à l'oxygène, l'effet marqué de la laine de verre, laisse penser que des radicaux libres interviennent au cours du processus réactionnel.

Mais de nouvelles études seraient nécessaires pour établir avec quelque certitude, le mécanisme intime de telles réactions.

L'utilisation des données cinétiques en vue des études structurales se fait généralement par l'intermédiaire de la barrière de potentiel. La variation des énergies d'activation, n'est habituellement que le reflet de la variation de la barrière de potentiel que dans une famille de réactions bimoléculaires présentant la même valeur pour A.

La complexité des cinétiques que nous avons rencontrées en série aromatique, montre à quel point il est dangereux d'oublier ces restrictions et de vouloir tirer des conclusions concernant la structure électronique des molécules et des complexes intermédiaires, par la simple comparaison des vitesses de réaction d'échanges isotopiques, comme cela est fait quelquefois.

DEUXIEME THESE :

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

" Les liaisons protéines-hydrocarbures polycycliques "

